



Fédération HYDROGENE (FRH2)

4^{ème} REUNION PLENIERES de la Grande Motte 7-11 octobre 2024

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

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

Sommaire

Bienvenue aux plénières de la fédération Hydrogène !.....	5
Programme synthétique.....	9
Programme détaillé des sessions en plénière	11
Programme de la session " <i>Stockage</i> " (STO)	15
Programme de la session " <i>Piles à combustible et électrolyseurs basse température</i> " (PACEEP)	21
Programme de la session <i>Production d'hydrogène par électrolyse haute température et piles à combustible de type SOFC (SO)</i>	29
Programme de la session " <i>Systèmes piles à combustible et électrolyseurs</i> " (SYS)	35
RESUMES DES PRESENTATIONS DES SESSIONS EN PLENIERES	39
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION STOCKAGE	41
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION PACEEP	69
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION "Oxydes Solides"	121
RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION SYSTEMES.....	153
Plan de situation du lieu de la réunion.....	179

Bienvenue aux plénières de la fédération Hydrogène !

Depuis le 1er janvier 2020, les laboratoires académiques du CNRS et universitaires se sont rassemblés au sein d'une fédération de recherche du CNRS appelée FRH2 (Fédération de Recherche Hydrogène). Cette unité du CNRS, constituée de 30 laboratoires, a comme objectif de promouvoir les activités de recherche académiques françaises sur l'hydrogène autour de quatre axes techniques principaux : la production d'hydrogène, son stockage, et sa conversion en électricité pour des usages en mobilité et en stationnaire. FRH2 participe activement à la construction du nouveau paysage "hydrogène" français en menant une politique scientifique d'envergure afin de lever des verrous scientifiques cohérent avec le développement de la filière industrielle. FRH2 à travers ses 2 axes transverses "formation" et "plateformes" vise aussi à mettre en avant les compétences en enseignement et les nombreux outils disponibles dans ses laboratoires.

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

Les réunions plénières de la FRH2 passées ont été des succès : 2021 avec plus de 350 personnes en visio, 2022 et 2023 en présentiel respectivement à Aussois et à la Réunion avec plus de 150 participants. Les plénières 2024 de La Grande Motte vont permettre à nouveau de faire le point sur les recherches en cours et à venir sur les dispositifs de stockage de l'hydrogène, les types de piles à combustibles ou électrolyseurs, ainsi que les systèmes associés.

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. Au programme de ces 4 journées on retrouvera aussi une demi-journée "industriels" et une demi journée de conférences plénières, organisée par l'ANR, pour faire le point sur 9 projets ANR en cours. Autre nouveauté 2014, c'est l'organisation par les pilotes du PEPR d'une école, en amont du des plénières, rassemblant les doctorants impliqués directement dans les projets du programme.

Cette réunion n'aurait pu se tenir sans le soutien financier de nos partenaires institutionnels, notamment le PEPR H2, et industriels et le dynamisme des membres du bureau de la Fédération et des animateurs de sessions parallèles : Fermin Cuevas et Patricia Derango (Session "Stockage"), Christophe Coutanceau et Marian Chatenet (Session "Production d'hydrogène par électrolyse basse température et piles à combustible de type PEM"), Jean-Marc Bassat et Annie Le Gal La Salle (session "Production d'hydrogène par électrolyse haute température et piles à combustible de type SOFC"), Christophe Turpin et Nadia Yousfi-Steiner (session "Systèmes piles et électrolyseurs"), qu'ils en soient remerciés.

Un grand merci aux laboratoires montpelliérains, IEM et ICGM pour la prise en charge de l'organisation locale notamment Umit Demirci et Gilles Tailades qui ont travaillé avec les prestataires. Merci également aux directeurs et à l'ensemble des membres de ces deux unités.

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

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

ORGANISATION DE LA FRH2

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

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

Equipe de Direction

Directeur : Olivier Joubert (IMN-Nantes)

Directeur Adjoint : Daniel Hissel (FEMTO ST - Belfort)

Responsables d'axe :

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

Bureau de direction :

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

Le Conseil

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

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

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

Programme synthétique

	Lundi 7 octobre	Mardi 8 octobre	Mercredi 9 octobre	Jeudi 10 octobre	Vendredi 11 octobre				
	(Ecole du PEPR H2)	8:50 – 10:30	Sessions parallèles STO/PACEEP/SO/SYS	8:50 – 10:30	Sessions parallèles STO/PACEEP/SO/SYS	8:50 – 10:30	Sessions parallèles STO/PACEEP/SO/SYS	8:50 – 10:30	Sessions parallèles STO/PACEEP/SO/SYS
		10:30 – 11:00	break	10:30 – 11:00	break	10:30 – 11:00	break	10:30 – 11:00	break
		11:00 – 12:40	Sessions parallèles STO/PACEEP/SO/SYS	11:00 – 12:40	Sessions parallèles STO/PACEEP/SO/SYS	11:00 – 12:40	Sessions parallèles STO/PACEEP/SO/SYS	11:00 – 12:40	Sessions parallèles STO/PACEEP/SO/SYS
		12:00-14:00	Déjeuner 12:00 : STO + SO 13:00 : PACEEP + SYS	12:00-14:00	Déjeuner 12:00 : STO + SO 13:00 : PACEEP + SYS	12:00-14:00	Déjeuner 12:00 : STO + SO 13:00 : PACEEP + SYS	12:00-14:00	Déjeuner 12:00 : STO + SO 13:00 : PACEEP + SYS
		14:00 – 16:00	Assemblée Générale FRH2 (uniquement les représentants des laboratoires de la FRH2)	14:00 – 16:00	ANR : revue ¼	temps libre pour échanges ou découverte de l'écosystème local	14:00 – 15:30	session plénières industriels	
16:00 – 16:30	break	16:00 – 16:30	break	15:30 – 16:00	break				
16:30 – 17:15	Conférence introductive	16:30 – 18:10	ANR : revue ¼	16:00 – 17:00	session plénières industriels				
17:30-19:00	Conférence introductive	18:10 – 19:00	Session Posters + Apéro	18:00 – 18h30	Présentation de l'IRN Franco-Canadien FC- CLEAN H2				
19:00-21:00	Dîner	19:00 – 21:00	Dîner	19:00 – 21:00	Dîner	19:00 – 21:00	Dîner		

Retrouver le programme de l'école du PEPR H2 sur <https://ecolehydrogenepeprh2.sciencesconf.org>



4^{ème} REUNION PLENIERES de la Grande Motte 7-11 octobre 2024

Programme détaillé des sessions en plénière

Lundi 7 octobre 2024

14h00 – 16h00 : **Réunion du Conseil de la FRH2** (direction de la FRH2 et les représentants des laboratoires)

16h – 16h30 : Pause-Café

16h30 – 17h30 : Session Inaugurale

16h30 - 16h35 : **Ouverture des plénières 2024**

Olivier JOUBERT (directeur de la FRH2)

16h35 – 17h30 : **Discours introductifs**

17h30 – 19 00: Conférences Introductives

17h30 – 17h50 **PLENIERE 1 : Collaborations internationales de R&D sur l'Hydrogène : les activités de l'IEA**

Paul Lucchese

CEA et président du programme de collaboration sur l'hydrogène de l'IEA (International Energy Agency)

17h50 – 18h25 **PLENIERE 2 : L'Analyse du Cycle de Vie au service de la filière hydrogène**

Emmanuel Mignard

Institute of Molecular Sciences (UMR 5255), Bordeaux

19h00 – : Diner

Mardi 08 octobre 2024

8h50 – 12h40 : Sessions orales parallèles (cf programme détaillé par axe)

12h00 – 14h00 : Pause-déjeuner

Chairman Olivier JOUBERT

14h00 – 18h10 : Revues 3/4 des projets financés par l'ANR dans le domaine de l'hydrogène

14h00 – 14h20 **PLENIERE 3 : Présentation ANR**

Wassim SEBAI

Agence National de la Recherche

14h20-18h10 : présentations des projets ANR par les coordinateurs

14h20 – 14h40 **PLENIERE 4 : AUTOMAT-PROCELLS**

Guilhem DEZANNEAU

SPMS, Paris

14h40 – 15h00 **PLENIERE 5 : ANIMA**

Frédéric MAILLARD

LEPMI, Grenoble

15h00 – 15h20 **PLENIERE 6 : DEAL**

Zhongliang LI

FEMTO-ST, Belfort

15h20 – 15h40 **PLENIERE 7 : ELMOROX**

Pierre-Yves BLANCHARD

ICGM, Montpellier

15h40-16h00 **PLENIERE 8 : InnOxiCat**

Amaël CAILLARD

Gremi, Orléans

16h00 – 16h30 : *Pause-Café*

16h30 – 16h50 **PLENIERE 9 : BATELCAT**

Clément NICOLLET

IMN, Nantes

16h50 – 17h10 **PLENIERE 10 : HyLES**

Robin ROCHE

FEMTO-ST, Belfort

17h10-17h30 **PLENIERE 11 : PACIPHYC**

Sylvie CASTAGNET

Institut PPrime, Poitiers

17h30-17h50 **PLENIERE 11 : MASSHY**

Claudia ZLOTEA

ICMPE, Thiais

17h50 – 18h10 **PLENIERE 12 : SYNERGY**

Ronny JEAN-MARIE-DESIREE

IJL, Nancy

19h00 – : *Diner*

Mercredi 9 octobre 2024

8h50 – 12h40 : Sessions orales parallèles (cf programme détaillé par axe)

12h30 – 14h00 : Pause-déjeuner

Après midi de découverte de l'écosystème local (libre).

18h00 – 18h30 **PLENIERE 13 : International Research Network (IRN) of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) - FC Clean H2: Moving France and Canada to a Low-Carbon Hydrogen Future**

Christophe Coutanceau

Professeur des Universités et coordinateur de l'IRN FC CLEAN H2, IC2MP, Poitiers

19h00 – : Diner

Jeudi 10 octobre 2024

8h50 – 12h40 : Sessions orales parallèles (cf programme détaillé par axe)

12h30 – 14h00 : Pause-déjeuner

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

Chairman Daniel HISSEL

14h00 – 14h30 **PLENIERE 14 : Filière hydrogène en Région Occitanie**

Benjamin Fevre

Chargé de mission Innovation & Filière / Hydrogène, Agence Régionale de Développement Economique Région Occitanie/Pyrénées-Méditerranée (AD'OCC), Toulouse

14h30 – 14h50 **PLENIERE 15 : QAIR**

Laurent TOKARSKI,

Directeur Autorisation et Réglementation et Référent Défense Garde Nationale, Qair, ZAC Cambacérès 120 rue Maryam Mirzakhani, 34000 Montpellier

14h50 – 15h10 **PLENIERE 16 : Récents développements de la technologie SOEL GENVIA et ruptures technologiques attendues**

Patrice TOCHON

R&D Manager, GENVIA, 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

15h10 – 15h30 **PLENIERE 17 : SAFRA**

15h30 – 16h00 : Pause-Café

Chairman Olivier JOUBERT

16h00 – 16h20 **PLENIERE 18 : Symbio**

Julien DURST

MEA Design Group Leader & Senior Expert, Symbio, 10, rue Specia, 69190 Saint-Fons

16h20 – 16h40 **PLENIERE 19 : HYOLOGY - Vers une production industrielle de composants électrochimiques multi-applications**

Renaut MOSDALE

CEO, HYOLOGY SAS, 1 rue de l'Europe, 38640 CLAIX, France

16h40 – 17h00 **PLENIERE 20 : Nanotubes de carbone verticalement alignés comme support de catalyseurs pour couches actives structurées de PEMFC**

Kenza MOFREDJ

Chef de projet Catalyseurs supportés, NAWAH, 39 avenue Gaston Imbert 13790 Rousset

19h00 – : Diner

Vendredi 11 octobre 2024

8h50 – 12h40 : Sessions orales parallèles (cf programme détaillé par axe)

12h30 – 14h00 : Déjeuner

14h00 : Fin de la Réunion plénières 2024 de la FRH2



Fédération de recherche Hydrogène

Programme de la session "Stockage" (STO)

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

Mardi 8 octobre 2024

8h45 -8h50. Mot de bienvenue Fermin Cuevas et Patricia de Rango

8h50 – 10h30 : **Chairman : Jean-Louis Bobet**

8h50 – 9h15 **STO1 : Destabilizing high-capacity high entropy hydrides via earth abundant substitutions: From predictions to experimental validation**

Claudia Zlotea¹, Andrei Agafonov¹, Nayely Pineda-Romero¹, Matthew Witman², Vivian Nassif³, Gavin B. M. Vaughan⁴, Lei Lei⁵, Sanliang Ling⁵, David M. Grant⁵, Martin Dornheim⁵, Mark Allendorf², Vitalie Stavila²

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

² Sandia National Laboratories, Livermore, California 94551, United States

³ CNRS, Université Grenoble Alpes, Institut Néel, 38042 Grenoble, France

⁴ ESRF-The European Synchrotron, 71, Avenue des Martyrs, CEDEX 9, 38042 Grenoble, France

⁵ Advanced Materials Research Group, Faculty of Engineering, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, U.K.

9h15 – 9h40 **STO2 : Evaluating the potential of TiFe_{0.8}X_{0.2} (X = Al, Cr, Co, Cu) alloys for hydrogen storage from a circular economy perspective**

F. Garelli¹, A. K. Patel¹, V. Stavila², E. Dematteis¹, M. Baricco¹, P. Rizzi¹

¹ Department of Chemistry - NIS and INSTM, University of Turin, Torino, Italy

² Sandia National Laboratories, Livermore, USA

9h40 – 10h05 **STO3 : Hydrures à base de silicium pour le stockage solide de l'hydrogène**
Alexandre Bernard^{1,2}, Fermin Cuevas², Raphaël Janot¹

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

²Université Paris-Est Créteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), 2 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais, France

10h05 – 10h30 **STO4 : Rôle de la surface et de la densité des charbons actifs dans la compression de l'hydrogène**

R. Morales-Ospino¹, V. Nicolas¹, K. Mozet², G. Sdanghi², G. Maranzana², A. Celzard^{1,3}, V. Fierro¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-88000 Epinal, France

² Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France

³ Institut Universitaire de France (IUF), F-75231 Paris, France

10h30 – 11h00 : *Pause*

11h00 – 12h15 : **Chairman : David Chapelle**

11h00 – 11h25 **STO5 : Surface modifications during the activation process of Ti-based metallic alloys for solid-state hydrogen storage**

A. Alhayek^{1,2}, T. Grosdidier¹, V. Fournée², P. de Rango³, J. Ledieu²

¹ Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, 57070 Metz, France

² Université de Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour, F-54000 Nancy, France

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

11h25 – 11h50 **STO6 : Promising New Alloys for Hydrogen Storage: Insights from DFT and Machine Learning**

Nefzi Z.,^{1,2} Barreteau C.,¹ Levrel L.,¹ and Crivello J.-C.^{1,2}

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

² CNRS-Saint-Gobain-NIMS, IRL 3629, Laboratory for Innovative Key Materials and Structures (LINK), 1-1 Namiki, 305-0044 Tsukuba, Japan

11h50 – 12h15 **STO7 : Enhancing Hydrogen Storage Capacities: Innovations in High Surface Area ZIF-8 and HKUST-1 Frameworks**

H. Sumbhaniya^{1,2}, G. Sdanghi², A. Celzard^{1,3} and V. Fierro^{1*}

¹ Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-88000 Epinal, France

² Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France

³ Institut Universitaire de France (IUF), 75005 Paris, France

Mecredi 9 octobre 2024

8h50 – 10h30 : **Chairlady : Laetitia Laversenne**

8h50 – 9h15 **STO8 : Analyse phénoménologique et modèle prédictif du lien entre fissuration et perméabilité dans les matériaux composites utilisés pour le stockage cryogénique**

Christophe Bois^{1, 2}, Jean-Christophe Wahl^{1, 2}

¹ Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, I2M, UMR 5295, F-33400, Talence, France

² Arts et Metiers Institute of Technology, CNRS, Bordeaux INP, Hesam Université, I2M, UMR 5295, F-33400 Talence, France

9h15 – 9h40 **STO9 : Tuning the H₂ absorption thermodynamics of the TiVNbCr-based high-entropy alloys by Mo addition**

Andrei Agafonov¹ and Claudia Zlotea¹

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

9h40 – 10h05 **STO10 : Etude de la mise en œuvre de procédés plasmas pour la fonctionnalisation et l'hybridation de MOF commerciaux pour le stockage de H₂**

R. JEAN-MARIE-DESIREE¹, A. NAJAH¹, D. BOIVIN¹, R. LUAN SEHN CANEVESI², V. FIERRO², C. NOEL¹, M.T. IZQUIERDO³, G. HENRION¹, L. DE POUQUES¹, S. CUYNET¹

¹Institut de Jean Lamour, CNRS, Université de Lorraine, F-54000, Nancy, France

²Institut de Jean Lamour, CNRS, Université de Lorraine, F-88000, Epinal, France

³Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), E-50018, Zaragoza, Espagne

10h05 – 10h30 **STO11 : Low-Energy Route to Regenerate Lithium Alanate (LiAlH₄) using Hydrogen Pressure-Mediated Electrochemical Approach**

UGADDAN Elijah¹, HAJIYEV Parviz¹, CHARPENTIER Thibault², DEMIRCI Umit³

¹LITEN, CEA, Grenoble Alpes University, 38000 Grenoble, France

²NIMBE, CEA, University of Paris-Saclay, 91191, Gif-sur-Yvette, France

³IEM, CNRS, University of Montpellier, 34090, Montpellier, France

10h30 – 11h00 : *Pause*

11h00 – 12h15 : **Chairlady : Valérie Paul Boncourt**

11h00 – 11h25 **STO12 : Polyethylene as a binder for metal hydride pellets for hydrogen storage**

Valentina Fiume¹, Peter Hannappel², Elijah Ugaddan^{1,*}, Davide Violi³, Carlo Luetto³, Paola Rizzi¹, Felix Heubner², Marcello Baricco¹

¹Department of Chemistry and NIS, INSTM, University of Turin, Via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy

²Fraunhofer IFAM, Winterbergstraße 28, 01277 Dresden, Germany

³Methydor, Via Greto di Cornigliano 6, I-16152 Genova, Italy

*Present address: LITEN, CEA, Grenoble Alpes University, 38000 Grenoble, France

11h25 – 11h50 **STO13 : Structural study of Y_{0.88}Ni_{3-x}Mn_x: an approach combining diffraction and computation**

G. Fedloun¹, J. Monnier¹, L. Laversenne², L. Lei³, S. L. Ling³ and J. Zhang¹

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

²Institut Néel, CNRS, 25 Av. des Martyrs, 38042 Grenoble, France

³University of Nottingham Energy Institute, Nottingham, United Kingdom

11h50 – 12h15 **STO14 : Développement d'une approche d'équivalence en termes de fragilisation par l'hydrogène entre hydrogène gazeux et électrochimique pour des aciers**

S. Coop-Phane^{1,2}, A. Oudriss¹, L. Briottet², X. Feaugas¹

¹LaSIE UMR 7356, La Rochelle Université, avenue Michel Crépeau 17000, La Rochelle

²Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTCH, LCA, F-38000 Grenoble

Jeudi 10 octobre 2024

8h50 – 10h30 : **Chairlady : Sylvie Castagnet**

8h55 – 9h20 **STO15 : Stockage d'hydrogène dans des diols vicinaux**

Valérie Meille, Elias Al-Ahmar, Mohamad Kharma, Catherine Pinel

IRCELYON, CNRS/UCBL, 2, av. A. Einstein, 69100, Villeurbanne, France

9h20 – 9h45 **STO16 : Prediction of new mixed-anion complex hydrides using a guided evolutionary algorithm**

Vladimir Baturin^{1†}, Jean-Claude Crivello^{1,2}

¹. Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, 2-8 Rue Henri Dunant 94320 Thiais, France

². Laboratory for Innovative Key Materials and Structures, 305-0044 Tsukuba Japan

†: vladimir.baturin@cnrs.fr

9h45 – 10h10 **STO17 : Degradation of Semi-Crystalline Thermoplastic Materials in Severe Hydrogen Environments**

I. KARIM, Q. GARDAVAUD, A. MAYNADIER, D. CHAPELLE, F. THIEBAUD
Université de Franche-Comté, CNRS, Institut FEMTO-ST, 25000 Besançon, France

10h10 – 10h35 **STO18 : Effet de la déformation plastique sévère sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène dans le titane T50**

Anthony Alhayek^{1,2}, Julian Ledieu², Patricia de Rango³, Thierry Grosdidier¹

¹ *Université de lorraine, CNRS UMR 7239, LEM3, 57070 Metz, France*

² *Université de lorraine, CNRS UMR 7198, Institut Jean Lamour, 54000 Nancy, France*

³ *Université de Grenoble, CNRS UPR2940, Institut Néel, 38000 Grenoble, France*

10h30 – 11h00 : *Pause*

11h00 – 12h15 : **Chairman: Thierry Grosdidier**

11h00 – 11h25 **STO19 : Hydrogen storage in activated carbons with different surface areas and tap densities**

R. Morales-Ospino¹, V. Nicolas¹, A. Celzard^{1,2}, V. Fierro¹

² *Institut Universitaire de France (IUF), 75005 Paris, France*

11h25 – 11h50 **STO20 : Modélisation et identification du comportement de coulabilité d'une poudre d'hydrure pour le stockage solide de l'hydrogène**

C. Ngueloheu Yeda, A. Maynadier, D. Chapelle

Université de Franche-Comté, CNRS, Institut FEMTO-ST, F-25000 Besançon, France

11h50 – 12h15 **STO21 : Synthèse et étude du comportement thermique d'amidoboranes bimétalliques à base de magnésium ou de calcium**

M. Jollain,^{1,2} E. Bzayou,¹ C. Surcin,¹ U. B. Demirci,² R. Janot¹

¹ *Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), CNRS UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, 15 rue Baudelocque, 80039 Amiens, France*

² *Institut Européen des Membranes (IEM), CNRS UMR 5635, Université de Montpellier, ENSCM, 34090 Montpellier, France*

Vendredi 11 octobre 2024

8h50 – 10h30 : **Chairlady : Vanessa Fierro**

8h50 – 9h15 **STO22 : Structural and hydrogenation properties of (Y,Mg)Ni_{3-x}Fe_x compounds**

H. Bénet¹, V. Nassif², M.T. Fernandez-Diaz², J.M. Greneche³, J. Zhang¹ and V. Paul-Boncour¹

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

² *Institut Laue-Langevin - CS 20156, 38042 Grenoble Cedex 9 - France*

³ *Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283, Le Mans Cedex 9, 72085, France*

9h15 – 9h40 **STO23 : Synthesis and characterization of a novel chemical hydride aluminum-based material for H₂ storage**

Maxence VINCENT^{1*}, Raphaël JANOT^{2*}, Umit B. DEMIRCI^{1*}

¹ *Institut Européen des Membranes, IEM- UMR 5635, Université de Montpellier, 34090 Montpellier, France*

² *Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), CNRS UMR7314, Université de Picardie Jules Verne, 15 Rue Baudelocque, 80039 Amiens, Cedex 1, France*

9h40 – 10h05 **STO24 : Rich-Magnesium Phases (Ternaries, Composites and LPSO) for Hydrogen Storage**

Najib EL RHAZFOURI, Jean-louis Bobet et Etienne Gaudin
CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, F-33600 Pessac, France

10h10 – 10h30

Réunions parallèles des PEPR-H2 HYPERSTOCK et SOLHYD

10h30 – 11h00 : Pause

11h00 – 12h15

Réunions parallèles des PEPR-H2 HYPERSTOCK et SOLHYD

Session Posters

STO25 : Scoping Test: Catalytic Hydrogen Recombination at Low Temperature

Krenz, S.R., Reinecke, E.-A.

*IET-4, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425, Jülich, Germany,
sh.krenz@fz-juelich.de, e.-a.reinecke@fz-juelich.de*

STO26 : TiVCr-based High Entropy Alloys for solid-state hydrogen storage

L. Abou-Samra, A. Bailly, R. Haettel, E. Verloop, P. De Rango, L. Laversenne

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

STO27 - Synthesis of hydroboranes and borohydrides by hydrogenolysis for hydrogen storage

Lilian Hoareau, Guilhem Zwart, Alexis Mifleur, Thibault Cantat

Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif-sur-Yvette, France



Fédération de recherche Hydrogène

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

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

Mardi 8 octobre 2024

8h50 – 10h30 : Chairlady, Sara Cavaliere; Chairman, Bruno Auvity

8h50 – 9h10 PACEEP 1 : Electrolyse AEM: premières expériences et modélisations réalisées au CEA

G. Serre¹, F. Fouda-Onana¹, R. Panda¹, Y. Bultel²

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten DEHT, 38000, Grenoble ; ²Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, Grenoble INP, LEPMI-UMR CNRS, 38000 Grenoble.

9h10 – 9h30 PACEEP 2 : Reversible and irreversible degradations on PEMFC stack working in marine air conditions

A. Briand^{1,2}, B. Auvity Bruno¹, M. Lamard², C. Retière², S. Rosini³

¹LTen (CNRS UMR 6607), Polytech Nantes, Nantes Université, Nantes, France ; ²CEA, CEA Pays de la Loire, Bouguenais, France ; ³Univ Grenoble Alpes, CEA, LITEN, Grenoble, France

9h30 – 9h50 PACEEP 3 : Etude expérimentale des effets des conditions opératoires sur les performances et la stabilité d'une pile à combustible PEM alimentée en air sec analysée avec une cellule segmentée

D. Mohamed^{1,2}, J.-P. Poirot-Crouvezier¹, S. Didierjean²

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, 38000 Grenoble, France ; ²LEMETA, CNRS, Université de Lorraine, 54000 Nancy, France

9h50 – 10h10 PACEEP 4 : Performance and degradation mechanisms of PEMFC membranes and catalysts at 95°C

G. Etienne, A. Ouhammi, J. Dillet, Assma El Kaddouri, J. Mainka, O. Lottin

Université de Lorraine, CNRS, LEMETA, F-54000 Nancy, France

10h10 – 10h30 PACEEP 5 : Paradigm Shift of Platinum Oxidation Below Fuel Cell Open-Circuit Voltage

R. Chattot¹, C. A. Campos-Roldán¹, A. Gasmi¹, M. Stodel², I. Martens³, J.-S. Filhol¹, P.-Y. Blanchard¹, S. Cavaliere¹, D. Jones¹, J. Drnec¹

¹ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier Cedex 5, France ; ²CIRIMAT, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse INP, CNRS, Université de Toulouse, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9 – France ; ³ESRF, The European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs, CS40220, 38043 Grenoble Cedex 9, France

10h30 – 11h00 : Pause

11h00 – 12h40 : Chairlady, Cristina Iojoiu

11h00 – 11h20 **PACEEP 6 : Méthodologie avancée pour la simulation des conditions de fonctionnement locales dans les piles à combustible, basée sur un modèle pseudo-3D moyenné spatialement**

M. Cornet¹, J.-P. Poirot-Crouvezier¹, P. Schott¹, S. Kawka¹, A. Morin¹, Y. Bultel²

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten DEHT, 38000, Grenoble, France ; ²Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI 380000 Grenoble, France

11h20 – 11h40 **PACEEP 7 : Analyse post-mortem de l'impact des harmoniques de courant hautes fréquences sur le vieillissement d'une PEMFC-HT**

M. Stodel¹, M. Pons¹, T. Jarry², A. Jaafar², C. Turpin², F. Lacressonniere², R. Chattot³, P. Lenormand¹, C. Tenailleau¹

¹CIRIMAT, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse INP, CNRS, Université de Toulouse, 31062 Toulouse cedex 9, France ; ²LAPLACE, Toulouse INP, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, CNRS, Université de Toulouse, 31071 Toulouse cedex 4, France ; ³ ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier cedex 5, France

11h40 – 12h00 **PACEEP 8 : Estimation in-situ de la résistance thermique de la GDL dans les PEMFCs**

V. Leduc¹, G. Sdanghi¹, R. Bligny², J. Dillet¹, S. Didierjean¹, G. Maranzana¹

¹LEMETA, Univ. de Lorraine, CNRS, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France. ²Air Liquide, 78350 Les Loges-en-Josas, France

12h00 – 12h20 **PACEEP 9 : Membrane electrode assembly for PEMFCs operating at 95°C and above for heavy duty applications**

A. Morin, C. Nayoze-Coynel, A. Fabulet, C. Marty, T. Cavoue, T. Donnier-Marechal, P. Toudret, F. Micoud, L. Guetaz, M. Sangare

Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT, 38000 Grenoble, France

12h20 – 12h40 **PACEEP 10 : PEMENTASTIC: Robust MEA derived from model-based understanding of durability limitations for heavy-duty applications**

M. Robert¹, A. Morin¹, J. Pauchet¹, J. Mitzel², P. Gazdzicki²

¹ Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT, 38000 Grenoble, France ; ² German Aerospace Center (DLR), Institute of Engineering Thermodynamics, Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart, Germany

Mercredi 9 octobre 2024

8h50 – 10h30 : Chairmen, Anthony Thomas and Alexandr Oshchepkov

8h50 – 9h10 **PACEEP 11 : Investigation of Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) Issued from Biomass Resources**

I. Nciri¹, K. Vigier¹, C. Coutanceau^{1,2}, C. Lamy^{2,3}

¹IC2MP, UMR 7285, CNRS - Université de Poitiers ; ²French Research Network on Hydrogen (FRH2), FR 2044, CNRS; ³ICGM, UMR 5253, CNRS - Université de Montpellier, Montpellier.

9h10 – 9h30 **PACEEP 12 : Resurrecting PEMFC nanocatalysts – Electrochemical approaches for platinum recycling**

F. Guillet, L ; Svecova, L ; Dubau

Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI ? 38000 Grenoble, France.

9h30 – 9h50 **PACEEP 13 : Improving CO tolerance of Pt/C anodes of proton exchange membrane fuel cells via optimization of the ionomer fraction in the catalyst layer**

A. Oshchepkov, T. Asset, E. Savinova.

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 CNRS- Université de Strasbourg, 25, rue Becquerel ,67087, Strasbourg Cedex 2, France

9h50 – 10h10 **PACEEP 14 : Recent advances of CO electrooxidation using ternary Platinum based catalyst in acidic media**

F. K. Bouho, W. S. Fonseca, T. Napporn, C. Coutanceau

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

10h10 – 10h30 **PACEEP 15 :Carbon shells as a protective molecular sieve for CO tolerant PEMFC Anodes**

W. Silva Fonseca¹, F. K. Bouho¹, T. W. Napporn^{1,3}, C. Coutanceau^{2,3}

¹CNRS, Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers-IC2MP, Poitiers, France ; ²Université de Poitiers, CNRS, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers-IC2MP, Poitiers, France ; ³French Research Network on Hydrogen (FRH2) of CNRS, France

10h30 – 11h00 : *Pause*

11h00 – 12h40 : **Chairman, Frédéric Maillard**

11h00 – 11h20 **PACEEP 16 : Catalyseurs d'oxydation de l'hydrogène sans métaux précieux pour piles à combustible à membrane échangeuse d'anions**

S. Amigues¹, N. Bibent¹, L. Dubau², F. Maillard², F. Jaouen¹

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

11h20 – 11h40 **PACEEP 17 : Development of Ni@NiOx/C catalysts for the alkaline hydrogen evolution reaction by electrodeposition**

J. Guehl¹, T. Asset¹, E. Sibert², E. Savinova¹, A. Oshchepkov¹

¹Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 CNRS- University of Strasbourg, France ; ²Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble-INP (Institute of Engineering and Management), LEPMI, Grenoble, France

11h40 – 12h00 **PACEEP 18 : Développement d'Electrocatalyseurs à base de {Mo3S4} pour la production d'Hydrogène dans des électrolyseurs PEM**

M. El Khoueiry^{1,2}, C. Falaise², N. Leclerc², E. Cadot², L. Assaud¹

¹Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay – équipe ERIEE, Université Paris-Saclay, CNRS, 17 avenue des Sciences, 91400 Orsay, France ; ²Institut Lavoisier de Versailles – équipe MIM, Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, 78035 Versailles, France

12h00 – 12h20 **PACEEP 19 : Biais dans la comparaison des performances de l'ORR**

Y. Holade^{1,2}

¹Institut Européen des Membranes, IEM, UMR, 5635, Univ Montpellier, ENSCM, CNRS, 34090 Montpellier, France ; ²Institut Universitaire de France (IUF), 75005 Paris, France

12h20 – 12h40 **PACEEP 20 : Carbon-shell/PtNi-core durable ORR electrocatalysts for PEMFC**

Q. Labarde¹, T. Gaumont¹, L. Dubau¹, F. Micoud², M. Chatenet¹

¹Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces (LEPMI) – Univ. Grenoble Alpes, 38000 Grenoble, France ; ²Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, 38000 Grenoble, France

Jeudi 10 octobre 2024

8h50 – 10h30 : Chairlady, Julia Mainka, Chairman, Têko Napporn

8h50– 9h10 **PACEEP 21 : Design de membranes échangeuse d'anions pour les piles à combustible alcaline**

B. Bach, F. Alloin, E. Planes, C. Iojoiu

Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, Grenoble, France

9h10 – 9h30 **PACEEP 22 : Understanding the influence of ionomers on the electrocatalytic behaviour of platinum electrocatalysts**

K. Dosaev¹, A. W. Oudjdi¹, K. Fraser², S. Pronkin¹, S. Holdcroft², P. Bexis³, C. L. Chochos³, E. R. Savinova¹, T. Asset¹

¹ICPEES, UMR 7515 CNRS-ECPM-Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, Strasbourg 67087, France ; ²Department of Chemistry, Simon Fraser University, 8888 University Drive, Burnaby, BC, V5A 1S6, Canada ; ³Advent Technologies SA, Patras Science Park, Platani Rio, 26504, Greece

9h30 – 9h50 **PACEEP 23 : Iridium single atom catalysts for oxygen evolution reaction in acidic medium**

J. Rouger^{1,2}, S. Cavaliere¹, F. Jaouen¹, M. Georges², J. Thuilliez², J. Rozière¹, D. Jones¹

¹ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM – 1919 route de Mende – 34293 Montpellier – Cedex 5 – France ; ²Centre de technologies de Ladoux – 23 place des Carmes-Déchaux – F-63040 – Clermont-Ferrand

9h50 – 10h10 **PACEEP 24 : Probing the (Local) Structure of Hollow IrCu Aerogel Catalyst during the Oxygen Evolution Reaction Using Operando X-Ray (Total) Scattering**

A. Gasmj¹, M. Ennaji¹, C. A. Campos-Roldan¹, J. Drnec², D. Jones¹, R. Chattot¹

¹ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095, Montpellier, Cedex 5, France ; ²ESRF, the European Synchrotron, 71 Avenue des Martyrs, Grenoble 38043 Cedex 9, France

10h10 – 10h30 **PACEEP 25 : Ordered silica nanopores densely decorated with a strong polyacid for superprotonic conductivity**

J. Richard, A. Phimpachanh, J. Schneider, S. Nandi, E. Laurent, P. Lacroix-Desmazes, P. Trens, S. Devautour-Vinot, N. Marcotte, C. Gérardin

Departement of Porous and Hybrid Materials, Institute Charles Gerhardt, Pôle Chimie Balard Recherche, 34293 Cedex 5 Montpellier, France *10h20 – 10h40*

10h30 – 11h00 : Pause

11h00 – 12h40 : Chairlady, Stéphanie Roualdès

11h00 – 11h20 **PACEEP 26 : Caractérisation électrochimique de catalyseurs à base d'IrO₂ à l'échelle nanométrique**

D. S. Ramírez-Rico, L. Assaud

Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) – ERIEE, Université Paris-Saclay, CNRS, 17 avenue des Sciences, 91400, Orsay, France

11h20 – 11h40 **PACEEP 27 : Dégagement d'oxygène en milieu alcalin à partir de spinelles Co_3O_4 supportés sur acier inoxydable**

G. Cossard^{1,2}, E. Savinova², É. Sibert¹, M. Chatenet¹, G. Kéranguéven²

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France ; ² ICPEES UMR7515-CNRS-Université de Strasbourg, 67087 Strasbourg, France

11h40 – 12h00 **PACEEP 28 : Proton exchange membrane preparation with active reinforcement based on nanofibers of poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) (PPO) containing triazole functionalization**

R. Schneider¹, C. Iojoiu², L. Hourdin², E. Planes², L. Lavernot², S. Lyonnard³, S. Cavaliere¹, J. Rozière¹, D. Jones¹

¹Univ. de Montpellier, ENSCM, ICGM, 34293 Montpellier, France ; ²Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France ; ³Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Grenoble INP, IRIG, SyMMES, 38000 Grenoble, France

12h00 – 12h20 **PACEEP 29 : Exploration du potentiel de la 2-vinylpyridine pour la conception de membranes échangeuses d'anions par polymérisation plasma**

R. Costes^{1,2}, S. Badaire², K. Aissou¹, D. Quemener¹, S. Roualdès¹

¹ Institut Européen des Membranes (IEM), UMR 5635, Univ Montpellier, ENSCM, CNRS, Montpellier, France

12h20 – 12h40 **PACEEP 30 : Anion Exchange Water Electrolysis Using Nanofiber Composite mTPN/PBIO Membrane and Non-PGM Electrocatalysts**

R. Gentile, S. C. Zignani, M. Zatoń, M. Dupont, F. Lecoeur, N. Donzel, A. Salanitro, A. S. Arico', S. Cavaliere, D. J. Jones¹, J. Rozière^{1,2}

¹ICGM, Université de Montpellier, CNRS, 1919 Route de Mende, 34095 Montpellier cedex 5, France ; ²CNR-ITAE Istituto di Tecnologia Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano", Consiglio Nazionale delle Ricerche

Vendredi 11 octobre 2024

8h50 – 10h30 : Chairmen, Marian Chatenet and Tristan Asset

8h50 – 9h10 **PACEEP 31 : An Optimization Performance of PtxSny/C Catalyst for Direct Isopropanol Fuel Cell**

R. Rohib, J. González-Cobos, M. Prévot, A. Boreave, V. Meille, P. Vernoux

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

9h10 – 9h30 **PACEEP 32 : The Role of Microscopy and Automated Data Processing in Development of Fuel Cells and Electrolyzers**

J. Jankovic, M. Batool, A. Godoy, S. Pedram, O. Sanumi, M. Birnbach, R. Larose

Materials Science and Engineering Department and the Center for Clean Energy Engineering, University of Connecticut, USA

9h30 – 9h50 **PACEEP 33 : Etude numérique du comportement mécanique irréversible de la couche de diffusion des gaz sous compression cyclique**

F. Mons-Quendo¹, J. -F. Blachot¹, J. -P. Poirot-Crouvezier¹, S. Kawka¹, C. Carral², P. Mele²

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten DEHT, 38000, Grenoble, France ; ²Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI 380000 Grenoble, France

9h50 – 10h10 **PACEEP 34 : Molecular simulations of nanoporous carbon-based electrocatalyst performance for H₂ production**

Romain Dupuis¹, Javier Quílez-Bermejo², Alain Celzard², Katerina Ioannidou¹, Vanessa Fierro², Roland Pelleng³

¹LMGC, CNRS-Université de Montpellier, CNRS, 34090, Montpellier ; ²IJL, CNRS-Université de Lorraine IJL, 88000, Épinal ; ³IEM, CNRS-Université de Montpellier, CNRS; 34090, Montpellier.

10h10 – 10h30 **PACEEP 35 : Ultra-low metal loading Au-Pt electrocatalysts in glycerol-fed low-energy electrolyzer for hydrogen production**

Z. Hagheh Kavousi,^{1,2} L. Abdallah,¹ M. Ghorbanloo,² D. Cornu,¹ M. Bechelany¹, Y. Holade¹

¹Institut Européen des Membranes, IEM, UMR 5635, Univ Montpellier, ENSCM, CNRS, Montpellier, France ; ²Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran

10h30 – 11h00 : *Pause*

11h00 – 12h40 : **Chairman, Philippe Vernoux**

11h00 – 11h20 **PACEEP 36 : Ni-based catalysts for the selective electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural**

I.R. Garduno-Ibarra, S.A.H. Ebrahim, Z. Yan, A. Boreave, F. Dappozze, J. González-Cobos, V. Meille, M.S. Prévot, L. Retailleau-Mevel, P. Vernoux

Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR5256, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Villeurbanne, F-69100, France.

11h20 – 11h40 **PACEEP 37 : Molecular Dynamics for Electrode | Electrolyte Interfaces**

J. Wolff^{1,2} I. V. Voroshylova³, M. N. Cordeiro³, L. Ruhlmann², P.-A. Bonnefont³, A. Chaumont⁵, T. Asset¹

¹ICPEES, UMR 7515 CNRS-ECPM-Université de Strasbourg, 25, rue Becquerel ,67087, Strasbourg Cedex 2, France ; ²Institut de Chimie, UMR 7177, CNRS-Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67000, Strasbourg, France ; ³LAQV@REQUIMTE, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Departamento de Química e Bioquímica, Rua do Campo Alegre, 4169-007, Porto, Portugal ; ⁴University Grenoble Alpes, University of Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France ; ⁵Université de Strasbourg, Faculté de Chimie, UMR7140, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex (France)

11h40 – 12h00 **PACEEP 38 : La Méthode Dip-and-Pull en Spectroscopie de Photoémission par Rayons X : Défis et Atouts pour l'Electrocatalyse**

A. Brige^{1,3}, B. Rotonelli¹, A. Oshchepkov¹, A. Bosch Cruz ³, A. Bonnefont⁴, A. Yaroslavtsev⁵, R. Temperton⁵, A. Shavorskiy⁵, F. Bournel^{2,3}, E. Savinova¹, J.-J. Gallet^{2,3}, T. Asset¹

¹ICPEES, UMR 7515 CNRS-ECPM-Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel ,67087 Strasbourg Cedex 2 ; ²Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Route départementale 128, 91190, Saint-Aubin ; ³Sorbonne Université, CNRS, LCPMR, 4 place Jussieu, 75005 Paris ; ⁴Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble; ⁵MAX IV Laboratory, Lund University, Box 118, 221 00 Lund, Sweden

Session Posters PACEEP

PACEEP 39 : Complexe de Fer pour une application en pile à combustible à cathode à flux régénérable

W. El Harrati¹, R. Bacabe,¹ D. Jones,¹ J. Rozière¹ S. Cavaliere,¹ J. Thuilliez,² P. -Y. Blanchard¹
¹ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier France ;²Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23 Place des Carmes Déchaux, 63000 Clermont-Ferrand, France

PACEEP 40 : Numerical study of a hydrogen dilution effect on the performance of PEMFC fuel cell

M Benhamad, E. Tardy, K. P. Kamra, F. Druart, L. Svecova, J. Deseure
Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble-INP, EIP- LEPMI, 38000 Grenoble, France

PACEEP 41 : Bipolar Plates for PEM Fuel Cells: Aluminum and Stainless Steel coated via Physical and Chemical Processes

M. Dechamps¹, E. Haye², A. Lafort³, S. Lucas², N. Job¹
¹University of Liège, Department of Chemical Engineering – Nanomaterials, Catalysis, Electrochemistry, Building B6a, 4000, Liège, Belgium ; ²University of Namur, LARN-NISM, 61 Rue de Bruxelles, 5000, Namur, Belgium
3 AC&CS CRM Group, Allée de L'Innovation 1, B57 Quartier Polytech 3, 4000, Liège, Belgium

PACEEP 42 : Synthesis and Characterization of optimal OER Electrocatalysts for Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis

O. Jouini^{1,2}, S. Albacha², W. El Roubay², L. Assaud¹, P. Millet
¹ERIEE-ICMMO, UMR 8182, 17 Avenue des Sciences, 91190 Orsay, France ; ²ELOGEN, 8 Avenue du Parana, 91940 Les Ulis, France

PACEEP 43 : Development of experimental methodologies for PEMFC cold starts

L. Rigny^{1,2}, J.- F. Blachot², C. Carral¹, N. Charvin¹, F. Dubelley¹, J. -P. Poirot-Crouvezier², C. Bas¹
¹Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France ; ²Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38000 Grenoble, France

PACEEP 44 : Supported Iridium Electrocatalysts by Atomic Layer Deposition for PEM Water Electrolysis

R. Platel¹, N. Donzel¹, F. Dufour², S. Cavaliere¹, J. Rozière¹, D. Jones¹
¹ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier cedex 5, France ; ²MFP Michelin – Centre de Technologies de Ladoux, 23 place des Carmes-Déchaux, 63040 Clermont-Ferrand, France

PACEEP 45 : New architectures of non-fluorinated proton exchange membranes

S. Hamani¹, S. Badaire², S. Cavaliere¹, J. Rozière¹, D. Jones¹
¹ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier cedex 5, France ; ²MFP Michelin – Centre de Technologies de Ladoux, 23 place des Carmes-Déchaux, 63040 Clermont-Ferrand, France

PACEEP 46 : Stability and performances of commercial Anion Exchange Membranes under accelerated ex-situ aging

Y. Sun, M. Mallouki, T. K. L. Nguyen, Linda Chikh, Odile Fichet.
CY Cergy Paris Université, LPPI, F95000 Cergy, France

PACEEP 47 : Etude par microscopie électronique de la structure et des mécanismes de dégradation des électrodes de pile à combustible de type PEMFC

M. Sangaré¹, T. David¹, Z. Saghi², A. Morin³, L. Guétaz¹
¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DTNM, Grenoble, France; ²Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, DPFT, Grenoble, France ; ³Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT, Grenoble, France

PACEEP 48 : Study of competition between 5-HMF electrooxidation and OER on commercial Ni foam in alkaline conditions

Z. Yan,¹ I. R. Garduno-Ibarra,¹ R. Crisafulli,² A. de Lucas-Consuegra,² A. Boreave,¹ F. Dappozze,¹ V. Meille,¹ M.S. Prévot,¹ L. Retailleau-Mevel,¹ J. González-Cobos,¹ P. Vernoux¹

¹Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR5256, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Villeurbanne, F-69100, France; ²Department of Chemical Engineering, School of Chemical Sciences and Technologies, University of Castilla-La Mancha, Avda. Camilo Jose Cela 12, Ciudad Real, E-13071, Spain

PACEEP 49 : Etude de l'électrooxydation des molécules organiques par spectroscopie Raman operando

J. González Cobos, Y. Djerroud, Z. Yan, I.R. Garduno Ibarra, R. Rohib, M.S. Prévot, P. Vernoux
Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR 5256, Villeurbanne, 69100, France

PACEEP 50 : Almost there: A life of multimetallic hydrogen fuel cell catalysts

M. Ronovský^{1,6,8}, O. Dunseath², T. Hrbek³, P. Kúš³, M. Gatalo^{4,5}, S. Polani⁶, J. Kubát⁷, D. Götz⁷, H. Nedumkulam^{1,3}, A. Sartori¹, F. Ruiz-Zepeda⁴, N. Hodnik⁴, A. Martinez Bonastre², P. Strasser⁶, F. Maillard⁸, J. Drnec¹

¹ESRF—The European Synchrotron, ID31 Beamline, 38000 Grenoble, France ; ²Johnson Matthey Technology Centre, Blount's Court, Sonning Common, Reading RG4 9NH, U.K; ³Charles University, Department of Surface and Plasma Science, 18000 Prague, Czech Republic; ⁴National Institute of Chemistry, Laboratory for Electrocatalysis, 1000 Ljubljana, Slovenia ; ⁵ReCatalyst, Hajdrihova Ulica 19, 1000 Ljubljana, Slovenia; ⁶Technical University Berlin Electrochemical Energy, Catalysis and Material Science Laboratory, 10623 Berlin, Germany; ⁷Independent researcher, 10000 Prague, Czech Republic; ⁸LEPMI-CNRS, EIP, 38400 Saint Martin d'Hères, France.

PACEEP 51 : Elaboration de support carbonés pour PEMFCs combinant grande surface spécifique et haute stabilité thermique

E. Legeay, B. Jusselme, M. François, F. Oswald, J. Leroy,
CEA Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette Cedex, France



Fédération de recherche Hydrogène

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

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

Mardi 8 octobre 2024

8h50 - 10h30 : Electrode à hydrogène, combustibles divers

Chairlady : Aurélie Rolle

8h50 - 9h10 SO1 : Synthèse de nouveaux matériaux pour électrode à hydrogène fonctionnant à haute température (EHT)

Laura Huc¹, Christophe Tenailleau¹, Sandrine Duluard¹, Logane Malié¹, Julien Vulliet², Maxime Lagny², Marlu César Steil³, Pascal Lenormand²

⁽¹⁾ CIRIMAT, Université Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse, France

⁽²⁾ CEA/Le Ripault, DMAT, F-37260 Monts, France

⁽³⁾ Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mt Blanc, LEPMI, Grenoble INP, CNRS, F-38000 Grenoble

9h10 - 9h30 SO2 : In situ Neutron Diffraction of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ Solid Oxide Cell Electrodes under H_2 and $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ and their electro(catalytic) activity

Mona Bahout¹, Vincent Dorcet^{1,2}, Thi Thuy Duyen Nguyen, Annie Le Gal La Salle³,

¹ Univ. Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France

² Univ. Rennes, CNRS, ScanMAT – UAR 2025, F-35000 Rennes, France

³ Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44322 Nantes, France

9h30 - 9h50 SO3 : Nouveaux matériaux d'anode à base de nickel pour piles hautes températures multi-combustibles

Thi Thuy Duyen Nguyen¹, Olivier Joubert¹, Mona Bahout², Anne-Cécile Roger³, Yilin Luo³, Annie Le Gal La Salle¹

¹ Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

² Univ. Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France

³ Université de Strasbourg, CNRS, ICPEES – URM 7515, F- 67087 Strasbourg, France

9h50 - 10h10 SO4 : Catalyseurs à base de Ni pour le reformage à sec du méthane en vue du développement d'électrodes multi-combustibles SOFC

Yilin Luo, Anne-Cécile Roger

ICPEES, Équipe “Énergie et Carburants pour un Environnement Durable”, UMR CNRS 7515, ECPM, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, Franc

10h10 - 10h30 **SO5 : Electrochemical oxidative coupling of methane on a SOC using exsolution**

Elizabeth Vera¹, F. Fournet-Fayard¹, F. C. Fonseca², M. C. Steil¹ and L. Dessemond¹

¹Univ. Grenoble-Alpes, Univ. Savoie Mont-Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering and Management), LEPMI, 38000, Grenoble, France

²Nuclear and Energy Research Institute, IPEN, CNEN, Sao Paulo, 05505-00, SP, Brazil

10h30 - 11h00 : Pause

11h00 – 12h00 : Electrode à hydrogène, combustibles divers (suite)

Chairman: Giulio Cordaro

11h00 - 11h20 **SO6 : Réactivité redox de surface d'oxydes envisagés comme cathode de piles à combustibles à oxyde solide**

Elise Berrier¹, Valerie Theuns¹, Siavash Alizadeh², Donovan Ledru³, Marie-Hélène Chambrier³

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

Lille, France

²International Iberian Nanotechnology Laboratory Avenida Mestre Jos'e Veiga s/n, 4715-330 Braga, Portugal

³Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, Univ. Lille, UMR 8181 – UCCS – Unit'é de Catalyse et Chimie du Solide, F-62300

Lens, France

11h20 - 11h40 **SO7 : Could hybrid fuel cells operate as direct ammonia fuel cell ?**

Lamis Atwi, Simon Hubert, Virginie Lair, Armelle Ringuedé

Université PSL, Chimie ParisTech, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, Paris, France

11h40 - 12h00 **SO8 : Etude de ferrite de lanthane comme cathode pour l'électrolyse du CO₂ à haute température**

Kaisse Hamada, Cécile Rossignol, Nicolas Sergent, Laurent Dessemond

Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP*, LEPMI, 38000 Grenoble, France,

*Institute of Engineering and Management Univ. Grenoble Alpes

Mecredi 9 octobre 2024

8h50 - 10h30 : Electrode à air

Chairlady : Monica Burriel

8h50 - 9h10 **SO9 : Ca₂Fe_{2-x}(Co,Mn)_xO_{5+δ} envisagés comme nouveaux matériaux d'électrode à oxygène sans lanthane**

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

UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide,

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, F-59000 Lille, France

9h10 - 9h30 **SO10 : Investigation de Ba₂Co₉O₁₄, matériau potentiel d'électrode pour systèmes électrochimiques**

Aurélie Rolle, Laurine Verfaille, Ibtissam Kehal, Sylvir Daviero-Minaud, Rose-Noëlle Vannier

UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide,

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, F-59000 Lille, France

9h30 - 9h50 **SO11 : Recherche du compromis stabilité thermique / efficacité électrochimique dans les nickelates La/Pr de type Ruddlesden – Popper n=2 comme électrodes pour les applications SOCs**

Romuald Frugier, Sébastien Fourcade, Sonia Buffière, Jean-Marc Bassat, Jacinthe Gamon
ICMCB, CNRS, University of Bordeaux, 87 Avenue du Dr. A. Schweitzer, 33608 Pessac, France.

9h50 - 10h10 **SO12 : Quid de l'incorporation du fluor dans $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-5}$ pour l'amélioration de ses propriétés électrochimiques dans les cellules à oxydes solides**

Zonghao Shen, Jean-Marc Bassat, Sébastien Fourcade, Alain Demourgues, Etienne Durand, Lionel Teulé-Gay, Mathieu Duttine, Jacinthe Gamon
ICMCB, CNRS, University of Bordeaux, 87 Avenue du Dr. A. Schweitzer, 33608 Pessac, France.

10h10 - 10h30 **SO13 : Composés dérivés de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Co}_{9+\delta}$, matériaux prometteurs comme électrode à air de PCFC**

Fatima-Ezzahra El Bassiri, Paula Finke, Omar Rahmouni, Aurélie Rolle, Rose-Noëlle Vannier
UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide,
Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, F-59000 Lille, France

10h30 - 11h00 : Pause

11h00 – 12h00 : Electrode à air (suite)
Chairman: Giuseppe Sdanghi

11h00 - 11h20 **SO14 : Impact of NaCl-containing air on the cathode of a solid oxide fuel cell**

Stefan Henfling¹, Annie Le Gal La Salle², Olivier Joubert², Marie Lamard¹

¹CEA, CEA Pays de la Loire, 44340 Bouguenais, France

²Nantes Université, CNRS UMR 6502 – IMN – Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, 44300 Nantes, France

11h20 - 11h40 **SO15 : $\text{PrO}_{1.833}$ as an innovative nanostructured oxygen electrode for high-temperature electrolysis: performance and stability**

Elisabeth Djurado¹, Lydia Yefseh^{1,2}, Maxime Hubert², Ozden Celikbilek², Dario Ferreira Sanchez³, Karine Couturier², Jérôme Laurencin²

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, F-38000 Grenoble

²Univ. Grenoble Alpes, CEA/LITEN, 17 avenue des Martyrs, F- 38054, Grenoble, France

³Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut, CH-5232, Villigen, PSI, Switzerland

11h40 - 12h00 **SO16 : Thin Nanostructured Oxygen Electrodes for High-Performance Reversible Solid Oxide Cells**

Adeel Riaz¹, Kosova Kreka², Alexander Stangl¹, Silvère Panisset¹, Fjorelo Buzi², Federico Baiutti², Laetitia Rapenne¹, David Jauffres³, Michel Mermoux⁴, Albert Tarancón^{2,5}, Mónica Burriel¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LMGP, 38000 Grenoble, France

²Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Sant Adrià del Besòs, Barcelona, Spain

³Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, 38000 Grenoble, France

⁴Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

⁵Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA), Barcelona, Spain

Jeudi 10 octobre 2024

8h50 - 10h30 : Electrode à air (suite) et électrolytes

Chairlady : Zhonghao Shen

8h50 - 9h10 **SO17 : A method to measure oxygen surface exchange kinetics on porous mixed conducting oxides with simple determination of microstructure parameters**

Clément Nicollet

Nantes-Université, CNRS UMR 6502 – IMN – Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, 44300 Nantes, France

9h10 - 9h30 **SO18 : Effect of transition metal impurities on oxygen exchange kinetics in mixed ionic and electronic conducting oxides**

Insaf Abdouli, Clément Nicollet

Nantes-Université, CNRS UMR 6502 – IMN – Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, 44300 Nantes, France

9h30 - 9h50 **SO19 : Monitoring redox properties of transition metals in spinel type structures for improved oxygen exchange kinetics**

Simon Guillon, Olivier Joubert, Clément Nicollet

Nantes-Université, CNRS UMR 6502 – IMN – Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, 44300 Nantes, France

9h50 - 10h10 **SO20 : Étude exploratoire des propriétés de matériaux HoTaO₄ et HoNbO₄ pour cellules céramiques**

Giulio Cordaro, Milad Moazzam, Bryce Mullens, Gianguido Baldinozzi, Guilhem Dezanneau

Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Lab. SPMS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

10h10 - 10h30 **SO21 : Exploring Proton-Conducting BaZr_xCe_{0.8-x}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} Ceramics (0 ≤ x ≤ 0.8): Phase Diagram and Densification Strategies**

Lozane Hamze, Olivier Joubert, Eric Quarez

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

10h30 - 11h00 : Pause

11h00 – 12h00 : Electrolytes (suite)

Chairman: Clément Nicollet

11h00 - 11h20 **SO22 : Etude du diagramme ternaire Ba(Ce,Sn,Zr)_{0.8}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} comme céramiques conductrices des protons pour des piles à combustible et électrolyseurs**

O. Rahmouni^{1,2}, C. Pirovano², G. Cordaro¹, V. Duffort², M. Trentesaux², N. Nuns², G. Dezanneau¹, R.N. Vannier²

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

11h20 - 11h40 **SO23 : Optimisation d'une pile à combustible à oxyde solide basse température à électrolyte bi-couches**

I. El-Otmani^{1,2}, A. Rolle¹, P. Briois², R.N. Vannier¹

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

²Univ. Franche-Comté-UTBM, FEMTO-ST, UMR CNRS 6174, place Lucien Tharradin 25200 Montbéliard, France

2

11h40 - 12h00 **SO24 : Optimizing YSZ Electrolyte Deposition via MOCVD for Enhanced Thin Film Solid Oxide Cells**

Simon Vernier¹, Vincent Astié², Jean-Manuel Decams², Carmen Jiménez¹, Mónica Burriel¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble-INP, LMGP, Grenoble, 38000 France

²Annealsys, 139 rue des Walkyries, 34000 Montpellier, France

Vendredi 11 octobre 2024

8h50 - 10h30 : Techniques innovantes de mesures électrochimiques et de mise en forme Chairlady : Elise Berrier

8h50 - 9h10 SO25 : Advancing Oxygen-Ion Transport Studies with Innovative Isotope Exchange Raman Spectroscopy (IERS) Measurements

Alexander Stangl¹, Zonghao Shen¹, Dolores Pla¹, Caroline Pirovano², Odette Chaix-Pluchery¹, Federico Baiutti³, Francesco Chiabrera³, Albert Tarancón³, Carmen Jimenez¹, Michel Mermoux⁴ and Mónica Burriel¹

¹ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble-INP, LMGP, 38000 Grenoble France

² Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, 59000 Lille, France

³ Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Barcelona, Spain

⁴ Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000, Grenoble, France

9h10 - 9h30 SO26 : Isotopic Exchange Raman Spectroscopy (IERS) multidimensional analysis on Pr and Gd-doped ceria

Zonghao Shen¹, Miguel A. Morales-Zapata², Alodia Orera², Miguel Laguna-Bercero², Carmen Jiménez¹, Mónica Burriel¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble-INP, LMGP, 38000 Grenoble, France

²Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, c/ María de Luna 3, 50018, Zaragoza, Spain

9h30 - 9h50 SO27 : Optimisation de cellules céramiques à conduction protonique

Maëlys Charleux^{1,2}, Victoire Lescure^{1,2}, Aurore Andrieux¹, Lionel Combemale¹, Pascal Briois², Gilles Caboche¹

¹ICB Université de Bourgogne, 9 Avenue Alain Savary, 21078 Dijon, France

²Institut FEMTO-ST, Université de Technologie de Belfort Montbéliard,

15B, Avenue des Montboucons, 25030 Besançon, France

9h50 - 10h10 SO28 : Mise en œuvre de procédés pour la fabrication de cellules de piles à combustible et d'électrolyseurs présentant des architectures texturées

Marine Benoist, Anne Aimable, Emilie Béchade, Pierre-Marie Geffroy

Univ. Limoges, CNRS, IRCER, Centre Européen de la Céramique, F-87000, Limoges, France

10h30 - 11h00 : Pause

11h00 – 12h00: Techniques innovantes de mesures électrochimiques et de mise en forme (suite), Recyclage et carbonates fondus

Chairman: Christophe Tenailleau

11h00 - 11h20 SO29 : RROC : Développement de piles à combustible monolithiques réversibles et robustes

C. Guillet¹, A. Aimable¹, E. Bechade¹, E. Bichaud², P-M. Geffroy¹

¹IRCER, UMR7315, 12 Rue Atlantis, 87280 Limoges, France

²SRT Microcéramique, Rue de Mons, 41100 Vendôme, France

11h20 - 11h40 **SO30 : Selective Leaching Method for Separating Critical Material Layers from Solid Oxide Cell for Recycling**

Valentin Brard, Olivier Joubert, Annie Le Gal La Salle

Nantes-Université, CNRS UMR 6502 – IMN – Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, 44300 Nantes, France

11h40 - 12h00 **SO31 : Optimisation d'Électrolyseurs à Carbonates Fondus : Modélisation Numérique pour Réduire les Risques de Dépôts de Carbone et Améliorer le Transfert Thermique**

Durand Tsiatsipy^{1,2}, Dominique Grondin¹, Jonathan Deseure³, Krishna Busawon², Jean-Jacques Kadjo¹

¹*ENERGY-Lab, Université de La Réunion, 15 Avenue René Cassin 97400 Saint-Denis, France*

²*Université des Mascareignes, Avenue de la Concorde, Roches Brunes, Rose Hill, Maurice*

³*Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France*



Fédération de recherche Hydrogène

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

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

Mardi 8 octobre 2024

9h00 – 12h30 : Chairman – Jean-Christophe Olivier

9h00 – 9h30 SYS1 : AlphaPEM : un modèle de pile à combustible PEM 1D dynamique et open-source pour des applications embarquées

Raphaël Gass^{1,2}, Zhongliang Li¹, Rachid Outbib², Samir Jemei¹, Daniel Hissel^{1,3}

¹Université de Franche-Comté, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, Belfort, France

²Aix Marseille Univ, CNRS, LIS, Marseille, France

³Institut Universitaire de France

9h30 – 10h00 SYS2 : Modélisation des performances et des dégradations d'une pile à membrane échangeuse de protons appliqué à la mobilité lourde

PETTI Alexandre

Mines Paris, Université PSL, Centre des Procédés, Energies Renouvelables, Systèmes Energétiques et Electriques, 1 rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis

10h00 – 10h30 SYS3 : Approche hybride pour la prédiction de la dégradation des performances d'une pile à combustible de type PEM basse température

Serigne Daouda Pene^{1,2}, Antoine Picot¹, Fabrice Gamboa², Nicolas Savy², Christophe Turpin¹, Amine Jaafar¹

¹Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie, UMR 5213, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, Toulouse Cedex 7, 31071, France

²Institut de Mathématiques de Toulouse, UMR 5219, CNRS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, Toulouse Cedex 9, 31062, France

10h30 – 11h00 : Pause

11h00 – 11h30 SYS4 : Enhancing PEMFC Durability through Hybrid Fault Diagnosis: Combining Physics-based Models and Deep Learning

Chiara PETTOROSSO¹, Vincent HEIRIES², Sébastien ROSINI¹, Mathias GERARD¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 3800 Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, 3800 Grenoble, France

11h30 – 12h00 SYS5 : Digital Twin for PEMFC Diagnostics and Prognostics

VinothKumar NATESAN^{1,2}, Fei Gao^{1,2}, Nadia YOUSFI STEINER^{1,3}, Elena BREAZ^{1,2}

¹ - FEMTO-ST, France

2 - Université de Technologie Belfort-Montbéliard, France

3 - Université de Franche-Comté, France

12h00 – 12h30 **SYS6 : Phénomènes réversibles au sein des PEMFC : état de l'art, retour d'expérience, réflexions et suggestions**

Christophe Turpin¹, Mélanie Grignon¹, Malik Tognan^{1,2}, Emilie Soyez¹, Amine Jaafar¹, Olivier Rallières¹

¹Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie, UMR 5213, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, Toulouse Cedex 7, 31071, France

²H2pulse, Halle technologique de Rangueil – Catar, 539 All. Huguette Delavault, Toulouse, 31400 Toulouse, France

Mecredi 9 octobre 2024

9h00 – 12h30 : **Chairlady Elodie Pahon**

9h00 – 9h30 **SYS7 : Dimensionnement d'une hybridation directe Pile à combustible PEM-HT – Batterie**

Thomas JARRY¹, Amine JAAFAR¹, Christophe TURPIN¹, Fabien LACRESSONNIERE¹, Marion SCOHY²

¹ LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

² Safran Power Units, F-31707 Toulouse, France

9h30 – 10h00 **SYS8 : Modular DC-DC Converters for Fuel Cell Hybrid Power Supply in Heavy-Duty Vehicles**

Niema EL HADDAJI¹, Abdesslem DJERDIR², Serge PIERFEDERICI³, Daniel HISSEL⁴

10h00 – 10h30 **SYS9 : Exploration of DC/DC Converter Topologies for Fuel Cell Multi-Stack Systems in Heavy-Duty Applications**

Ines SIAD¹, Alexandre BATTISTON¹, Thomas LEROY¹, Jean-Philippe MARTIN², Serge PIERFEDERICI²

¹ IFP Energies nouvelles, Institut Carnot IFPEN Transports Energie, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Reuil-Malmaison, France

² LEMTA, Université de Lorraine, CNRS, 2 Av. de la Forêt de Haye, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

10h30 – 11h00 : *Pause*

11h00 – 11h30 **SYS10 : Mesure passive d'impédance pour l'évaluation des performances des PEMFC et batterie Li-ion en applications embarquées**

Jules MILLET¹, Daniel DEPERNET¹, Ali SARI², Frédéric GUSTIN³, Hugo HELBLING²

¹UTBM, Institut FEMTO-ST, FCLAB, CNRS, Belfort, France

²Université Claude Bernard Lyon 1, Ampère, UMR5005, INSA Lyon, Ecole Centrale de Lyon, CNRS, Villeurbanne, F-69100, France

³Université de Franche-Comté, Institut FEMTO-ST, FCLAB, CNRS, Belfort, France

11h30 – 12h00 **SYS11 : Analyse technico-économique de la production d'hydrogène dans les applications offshore lointaines.**

Nouhaila Ben Abdelouahab^{1,2}, Salvy Bouguet¹, Jean-Christophe Olivier¹, Bruno Auvity²

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

12h00 – 12h30 **SYS12 : Experimental approach for assessing the impacts of intermittency: application on a 1 kW PEM electrolysis stack and on a 55 kW commercial PEM electrolyzer**

Emma Nguyen^{1,3}, Marie-Cécile Pera¹, Elodie Pahon², Robin Roche¹, Pierre Olivier³

¹ Université de Franche-Comté, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, 2 Rue Édouard Belin, 90000 Belfort, France

² UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, 2 Rue Édouard Belin, 90000 Belfort, France

³ Engie Lab CRIGEN, 4 rue Joséphine Baker, 93240 Stains, France

Jeudi 10 octobre 2024

9h00 – 11h00 : Chairman Santiago Suarez

9h00 – 09h30 SYS13 : An optimization framework for the design and planning of a hydrogen supply chain in Corsica island

T. Moustapha Mai¹, C. Azzaro-Pantel², M. Chin Choi¹, M. Hajjaji¹, C. Cristofari¹

¹UMR CNRS 6134 Renewable Energy Laboratory, Scientific Centre Georges Peri, University of Corsica, F20000 Ajaccio, France

²Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France, Moustapha-mai_m@univ-corse.fr

09h30 - 10h00 SYS14 : Protocoles d'essais accélérés pour comprendre la dégradation des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons.

Edwin URBANO^{1,2}, N. Yousfi Steiner¹, E. Pahon³ & M. Guillou²

¹ Université de Franche-Comté, FEMTO-ST, FCLAB, UTBM, CNRS, Belfort, France

² Direction Opérationnelle Recherche et Développement, Michelin Ladoux, Cébazat, France

³ UTBM, FEMTO-ST, FCLAB, CNRS, Belfort, France

10h00 – 10h30 SYS15 : Degradation Estimation of PEMWE Using Linear Polarization Curve

Haniyeh Marefat, François Auger, Jean-Christophe Olivier

10h30 – 11h00 : Pause

11h00 – 11h30 SYS16 : Power electronics for supplying electrolyzers with renewable energy

Diego Concha

11h30 – 12h00 SYS17 : Couplage d'un compresseur électrochimique et d'un sécheur passif à membrane polymère pour la compression d'hydrogène jusqu'à 100 bar

G. Sdanghi¹, J. Dillet¹, T. Prouvé², M. Branco³, G. Maranzana¹

¹LEMMA, Univ. de Lorraine, CNRS, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

²CEA-IRIG, DSBT, 38000 Grenoble, France

³ESA, ESTEC, 2200 AG Noordwijk - The Netherlands

12h00 – 12h30 SYS18 : Analyse des mécanismes de dégradation dans un système pile à combustible PEM-BT selon différents modes de circulation de l'hydrogène

Jegado Tifenn, Santiago Suarez, Amine Jaafar, Christophe Turpin

Université de Toulouse, LAPLACE, UMR CNRS INP-UPS, ENSEEIHT, 2 rue Camichel, BP 71 22, 31071 Toulouse Cedex 07, France

Vendredi 11 octobre 2024

9h00 – 11h00 : Chairlady Pauline Kergus

09h00 – 09h30 SYS19 - Modélisation fine d'un système pile à combustible et commande basée-données

Srinivasan Nivetha¹, Kergus Pauline¹, Regnier Jérémi¹, Jarry Thomas¹

¹ *LAPLACE, UMR CNRS-INPT-UPS, Université de Toulouse, France*

09h30 – 10h00 SYS20 : Maintenance prescriptive des systèmes hydrogène-énergie

Gaultier Gibey^{1*}, Elodie Pahon², Nouredine Zerhouni³, Daniel Hissel⁴

¹ *Université de Franche-Comté, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, Belfort, France*

² *UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, Belfort, France*

³ *Supmicrotech-ENSMM, CNRS, institut FEMTO-ST, Besançon, France*

⁴ *Université de Franche-Comté, Institut Universitaire de France, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, Belfort, France*

10h00 – 10h30 SYS21 : Fault tolerant energy management of multi-stack fuel cell stacks applied on heavy duty vehicles

Jihane AIT EL MAHJOUR¹, Jean-Christophe OLIVIER¹, Mohamed MACHMOUM¹, Salah LAGHROYCHE²

¹ *Nantes University, IREENA, 44612 Saint-Nazaire, France.*

² *FEMTO-ST Institute, 90010 Belfort, France*

10h30 – 11h00 : Pause

11h00 – 11h30 SYS22 : Degradation aware control of a hybridized multi stack fuel cell system

Rivier Noé¹, Kergus Pauline¹, Reignier Jérémi¹, Amine Jaafar¹, Turpin Christophe¹, Afri Chouaib², Boucharel Paul², Lachaize Jérôme²,

¹ *LAPLACE, UMR CNRS-INPT-UPS, Université de Toulouse, France*

² *Vitesco Technologie, Toulouse, France**

11h30 – 12h00 SYS23 : Vers des technologies de l'hydrogène maintenables par les consommateurs – une approche de conception interdisciplinaire

Michaël Fernandez, Gaultier Gibey, Elodie Pahon, Robin Roche, Nicolas Simoncini

12h00 - 12h30 SYS24 : Perspectives de soutenabilité dans la filière hydrogène décarboné : un éclairage par l'analyse des discours des parties prenantes

Gourdon Baptistine¹, Merad Myriam¹

¹ *LAMSADE - Laboratoire d'analyse et modélisation de systèmes pour l'aide à la décision, Place de Lattre de Tassigny 75775 PARIS CEDEX 16 - France*



Fédération de recherche Hydrogène

**RESUMES DES PRESENTATIONS DES SESSIONS EN
PLENIERES**

**REUNION PLENIERES de la Grande Motte,
7-11 octobre 2024**

PLENIERE 1 : L'Analyse du Cycle de Vie au service de la filière hydrogène

Emmanuel Mignard, Salma Serghini, Yi Li, Guido Sonnemann

UMR 5255 – IMS – Institut des Sciences Moléculaires,

Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, F-33405 Talence, France

emmanuel.mignard@u-bordeaux.fr

L'hydrogène décarboné, autrement appelé « vert », est reconnu comme un des accélérateurs prometteurs de la transition énergétique, en particulier pour la décarbonation de l'industrie, et potentiellement pour la mobilité lourde ou le soutien à l'intermittence des énergies renouvelables. Ainsi, la demande mondiale en hydrogène devrait augmenter d'un facteur 5,5 jusqu'à 500 Mt H₂ d'ici 2050 [1]. Cependant, actuellement cet hydrogène est produit à 96% à partir de ressources fossiles en raison de son faible coût économique [2]. Le développement de cette filière décarbonée fait donc encore face à de nombreux verrous, tant scientifiques et techniques qu'économiques et sociétaux.

Aussi, quelles que soient les solutions envisagées (ainsi que leur échelle ou leur délimitation) pour développer la filière de l'hydrogène décarboné, les acteurs et décideurs ont besoin de métriques fiables quant aux impacts de leur choix. En ce qui concerne les impacts environnementaux, l'Analyse du Cycle de Vie (ACV) est une méthode normalisée ISO multi-étapes et multicritères qui évalue ces impacts tout au long du cycle de vie d'un produit, d'un processus ou d'un service [3].

Bien que la production d'hydrogène ait fait l'objet de recherches approfondies d'un point de vue environnemental, il existe à notre connaissance peu d'études qui ont effectué une ACV des modes de stockage de l'hydrogène. Après une présentation générale de la méthodologie, une ACV de différentes techniques de stockage et de distribution de l'hydrogène sera donnée en comparant les impacts environnementaux de l'hydrogène gazeux comprimé (CGH₂) ou liquide (LH₂), LOHC, l'ammoniac ou le méthanol. Enfin, les avantages de l'utilisation directe de l'ammoniac et du méthanol produits à partir d'hydrogène vert, plutôt que de les utiliser comme modes de stockage de l'hydrogène, seront discutés.

Remerciements

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre de France 2030 portant la référence ANR-22-PEHY-0019.

[1] S. G. Nnabuife, E. Oko, B. Kuang, A. Bello, A. P. Onwualu, S. Oyagha, J. Whidborne, The prospects of hydrogen in achieving net zero emissions by 2050: A critical review, *Sustainable Chem. Clim. Action* **2023**, 2, 100024.

[2] World Energy Transitions Outlook, IRENA, Abu Dhabi, **2021**.

[3] O. Jolliet, M. Saadé-Sbeih, P. Crettaz, N. Jollier-Gavin, S. Shaked, Analyse du cycle de vie Comprendre et réaliser un écobilan, 4^e édition, EPFL Press, Lausanne, **2024**.



Fédération de recherche Hydrogène

**RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION
STOCKAGE**

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

**REUNION PLENIERES de la Grande Motte,
7-11 octobre 2024**

STO1 - Destabilizing high-capacity high entropy hydrides via earth abundant substitutions: From predictions to experimental validation

Claudia Zlotea¹, Andrei Agafonov¹, Nayely Pineda-Romero¹, Matthew Witman², Vivian Nassif³, Gavin B. M. Vaughan⁴, Lei Lei⁵, Sanliang Ling⁵, David M. Grant⁵, Martin Dornheim⁵, Mark Allendorf², Vitalie Stavila²

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

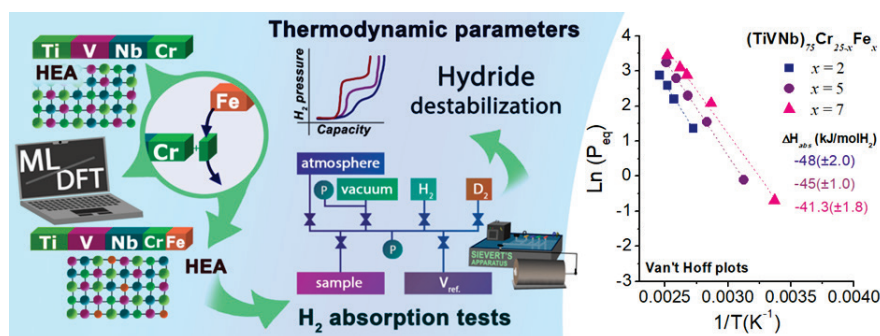
² Sandia National Laboratories, Livermore, California 94551, United States

³ CNRS, Université Grenoble Alpes, Institut Néel, 38042 Grenoble, France

⁴ ESRF-The European Synchrotron, 71, Avenue des Martyrs, CEDEX 9, 38042 Grenoble, France

⁵ Advanced Materials Research Group, Faculty of Engineering, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, U.K.

The vast chemical space of high entropy alloys (HEAs) makes trial-and-error experimental approaches for materials discovery intractable and often necessitates data-driven and/or first principles computational insights to successfully target materials with desired properties. In the context of materials discovery for hydrogen storage applications, a theoretical prediction-experimental validation approach can vastly accelerate the search for substitution strategies to destabilize high-capacity hydrides based on HEAs [1,2]. Here, machine learning predictions, corroborated by DFT calculations, predict substantial hydride destabilization with increasing substitution of earth-abundant Fe content in the $(\text{TiVNb})_{75}\text{Cr}_{25-x}\text{Fe}_x$ system [3]. The as-prepared alloys crystallize in a single-phase *bcc* lattice for limited Fe content $x < 7$, while larger Fe content favors the formation of a secondary C14 Laves phase intermetallic. Short range order for alloys with $x < 7$ can be well described by a random distribution of atoms within the *bcc* lattice without lattice distortion. Hydrogen absorption experiments performed on selected alloys validate the predicted thermodynamic destabilization of the corresponding *fcc* hydrides and demonstrate promising lifecycle performance through reversible absorption/desorption. This demonstrates the potential of computationally expedited hydride discovery and points to further opportunities for optimizing *bcc* alloy \leftrightarrow *fcc* hydrides for practical hydrogen storage applications.



References:

- [1] M. Witman, G. Ek, S. Ling, J. Chames, S. Agarwal, J. Wong, M.D. Allendorf, M. Sahlberg, V. Stavila, Chem. Mater. 33 (2021)
- [2] N. Pineda Romero, M. Witman, K. Harvey, V. Stavila, V. Nassif, E. Elkaïm, C. Zlotea, ACS Appl. Energy Mater. (2023)
- [3] A. Agafonov, N. Pineda-Romero, M. Witman, V. Nassif, G.B.M. Vaughan, L. Lei, S. Ling, D.M. Grant, M. Dornheim, M. Allendorf, V. Stavila, C. Zlotea, Acta Materialia 276 (2024) 120086

STO2 - Evaluating the potential of TiFe_{0.8}X_{0.2} (X = Al, Cr, Co, Cu) alloys for hydrogen storage from a circular economy perspective

F. Garelli,¹ A. K. Patel,¹ V. Stavila,² E. Dematteis,¹ M. Baricco,¹ P. Rizzi¹

¹ Department of Chemistry - NIS and INSTM, University of Turin, Torino, Italy

² Sandia National Laboratories, Livermore, USA

TiFe is a promising AB compound for solid-state H₂ storage, but it has activation challenges that limit its practical use [1]. Producing these materials with high-purity metals also raises environmental concerns for large-scale production [2]. This study investigates how contaminants or impurities in scrap metals, that can be used for the synthesis of TiFe-based compounds, can affect the hydrogen sorption properties of the produced alloys. The scraps considered are stainless steel, titanium, aluminum, and copper.

Samples were synthesized via arc melting and analyzed using XRD, SEM, EDX, and PCT measurements.

The presence of aluminum in TiFe_{0.80}Al_{0.20} altered the crystal structure (e.g. lattice expansion) and absorption kinetics, leading to non-homogeneous samples and steep PCT plateaus. Post-heat treatment, the matrix became more homogeneous, the plateau flattened but the activation became more difficult.

In TiFe_{0.80}Cr_{0.20}, lattice expansion, more secondary phases and higher storage capacity were observed, with annealing improving activation process. TiFe_{0.80}Co_{0.20} and TiFe_{0.80}Cu_{0.20} showed distinct sorption plateaus, with cobalt increasing the lattice parameter and copper showing steeper plateaus and slower activation. While they have good maximum hydrogen storage capacity, their activation process is more sluggish compared to Cr and Al alloys.

The extensive analysis of TiFe alloys incorporating Al, Co, Cr and Cu has uncovered critical insights into their chemical, structural, and sorption characteristics. Hydrogen sorption results obtained in this work can be utilized to assess suitable temperatures and pressures for various hydrogen use cases and to evaluate the TiFe-based alloys potentially derived from scrap materials within a circular economy framework.

References

[1] E. M. Dematteis, N. Berti, F. Cuevas, M. Latroche, and M. Baricco, "Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review," *Mater Adv*, vol. 2, no. 8, pp. 2524–2560, Apr. 2021, doi: 10.1039/D1MA00101A.

[2] Y. Shang *et al.*, "Developing sustainable FeTi alloys for hydrogen storage by recycling," *Commun Mater*, vol. 3, no. 1, p. 101, Dec. 2022, doi: 10.1038/s43246-022-00324-5

STO3 - Hydrures à base de silicium pour le stockage solide de l'hydrogène

Alexandre Bernard^{1,2}, Fermin Cuevas², Raphaël Janot¹

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

²Université Paris-Est Créteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), 2 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais, France

Les propriétés de stockage de l'hydrogène du système KSi-KSiH₃ ont été mises en évidence pour la première fois en 2011^[1]. KSi est une phase de Zintl dans laquelle le silicium est présent sous la forme d'un anion tétraédrique [Si₄]⁴⁻. Cette phase peut réagir réversiblement avec l'hydrogène en formant le composé α -KSiH₃, dans lequel l'hydrogène est lié de manière covalente au silicium pour former le polyanion (SiH₃)⁻. Ce composé possède de très bonnes propriétés de stockage, avec une densité d'hydrogène et une capacité gravimétrique de 53 g H₂/dm³ et 4,3 % de H₂ en masse, respectivement. Le système KSi-KSiH₃ possède des propriétés thermodynamiques appropriées avec une pression d'équilibre de 1 bar à environ 135°C^[2]. Afin d'obtenir une capacité gravimétrique plus élevée, les phases de Zintl K₇LiSi₈ et K₃LiSi₄ sont étudiées. Ces phases, rapportées en 1986^[3], contiennent les mêmes tétraèdres de Si que KSi, mais nous montrerons que leurs hydrogénations ne conduisent pas à la formation d'un composé MSiH₃ contenant du lithium, mais plutôt à la formation de l'hydrure KSiH₃ et à des alliages Li-Si. Il apparaît qu'il ne semble pas possible de former des silanures MSiH₃ contenant des alcalins légers (Li ou Na) par hydrogénation directe de phases de Zintl.

L'hydrogénation de différents composés Ca-Si sera également discutée. Une hydrogénation partiellement réversible a été rapportée en 2004 pour le composé CaSi^[4-5]. Cette étude montre une absorption de 1.9 % massique de H₂ sous 100 bar/300°C (soit une composition CaSiH_{1.3}). Des courbes PCT suggèrent une réversibilité partielle (environ 1.5 % massique) avec une pression d'équilibre de 1 bar vers 250°C. Cette possible réversibilité sera étudiée en détail ainsi que celles des composés Ca_{1-x}Mg_xSi. Des expériences de broyage réactif sous pression d'hydrogène seront notamment présentées dans le but d'identifier de nouveaux hydrures Ca-Si-H ou Ca-Mg-Si-H.

Références

- [1] J-N. Chotard, W.S. Tang, P. Raybaud, R. Janot, Chem Eur. J. **2011**, *17*, 12302-1230.
- [2] W.S. Tang, J-N. Chotard, P. Raybaud, R. Janot, J. Phys. Chem. C **2014**, *118*, 3409-3419.
- [3] H. G. Von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, Angew. Chem. **1986**, *98*, 558-559.
- [4] M. Aoki, N. Ohba, T. Noritake, S. Towata, Applied Phys. Lett. **2004**, *85*, 387-388.
- [5] N. Ohba, M. Aoki, T. Noritake, K. Miwa, S. Towata, Phys. Rev. B **2005**, *72*, 075104

STO4 - Rôle de la surface et de la densité des charbons actifs dans la compression de l'hydrogène

R. Morales-Ospino¹, V. Nicolas¹, K. Mozet², G. Sdanghi², G. Maranzana², A. Celzard^{1,3}, V. Fierro¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-88000 Epinal, France

² Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France

³ Institut Universitaire de France (IUF), F-75231 Paris, France

Les compresseurs d'adsorption utilisent des cycles d'adsorption-désorption induits par des changements de température pour la compression, grâce à l'échange de chaleur entre le réservoir de compression et l'environnement ou une source de chauffage/refroidissement. Bien que ce concept ne soit pas nouveau, son utilisation a été principalement limitée aux refroidisseurs cryogéniques pour les applications spatiales, où l'adsorption de gaz pilote un dispositif Joule-Thompson. [1]. Récemment, les structures métallo-organiques (MOF) et les charbons actifs (CA) se sont révélés efficaces pour comprimer le méthane dans les compresseurs d'adsorption [2]. Pour l'hydrogène, un compresseur de démonstration utilisant des cycles d'adsorption/désorption avec des charbons actifs à surface BET élevée ($\geq 3000 \text{ m}^2/\text{g}$) a été proposé. Des expériences cycliques, incluant refroidissement et chauffage, ont été menées de 8 MPa à 77 K jusqu'à 70 MPa [3]. Ensuite, ce compresseur a été amélioré grâce à une étude numérique pour diverses conditions thermiques [4].

Cette étude évalue les performances d'un compresseur d'adsorption utilisant six charbons actifs commerciaux aux surfaces BET et densités variables. Les surfaces BET vont de 1000 à 3300 m^2/g et les densités de 270 à 560 kg/m^3 . Grâce à des analyses expérimentales et numériques, nous clarifions l'impact de ces paramètres sur l'efficacité du compresseur. Contrairement aux recherches précédentes centrées sur les surfaces élevées, notre travail souligne le rôle crucial de la densité des matériaux et explore l'utilisation de charbons plus abordables avec des surfaces BET plus faibles. Nos résultats indiquent que l'optimisation de la surface et de la densité peut rendre les compresseurs d'adsorption plus rentables et pratiques, améliorant leur application dans l'économie de l'hydrogène.

References

- [1] C.K. Chan, E. Tward, D.D. Elleman, *Kinetics of a Gas Adsorption Compressor*, in: R.W. Fast (Ed.), *Advances in Cryogenic Engineering: Volume 29*, Springer US, Boston, MA, 1984: pp. 533–542. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9865-3_61.
- [2] L. Qin, H. Cao, J. Li, Y. Wu, M. ter Brake, *Performance comparison of sorption compressors for methane using metal-organic frameworks and activated carbon as adsorbents*, *Cryogenics* 123 (2022) 103441. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2022.103441>.
- [3] G. Sdanghi, V. Nicolas, K. Mozet, S. Schaefer, G. Maranzana, A. Celzard, V. Fierro, *A 70 MPa hydrogen thermally driven compressor based on cyclic adsorption-desorption on activated carbon*, *Carbon* 161 (2020) 466–478. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.099>.
- [4] V. Nicolas, G. Sdanghi, K. Mozet, S. Schaefer, G. Maranzana, A. Celzard, V. Fierro, *Numerical simulation of a thermally driven hydrogen compressor as a performance optimization tool*, *Applied Energy* 323 (2022) 119628. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119628>.

STO5 - Surface modifications during the activation process of Ti-based metallic alloys for solid-state hydrogen storage

Anthony Alhayek^{1,2}, Thierry Grosdidier¹, Vincent Fournée², Patricia de Rango³, Julian Ledieu²

¹ *Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, 57070 Metz, France*

² *Université de Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour, F-54000 Nancy, France*

³ *Université Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France*

The solid-state storage of hydrogen in the form of reversible metal hydrides offers numerous advantages, including high volumetric density and safety, in comparison with the cryogenic liquid and high-pressure gas vessels storages¹. However, an "activation" step is usually required to weaken the oxide layer on the surface of the material so that it becomes able to absorb hydrogen². In addition to heat-treatments under vacuum or high-pressure hydrogen, an effective way to activate metals consists in modifying their microstructure via severe plastic deformation applied to bulk samples or their surfaces, as demonstrated respectively on TiFe³ and Ti-Cr-V⁴ alloys.

The mechanisms responsible for an easier activation depend on the exact nature of the alloy and remain hardly understood. Thus, surface and interface characterizations before and after hydrogenation are necessary to understand the role of the surface microstructure and its chemical composition.

In this work surface and sub-surface analysis have been carried out on titanium-based materials - with and without initial plastic deformation - by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission, scanning electron microscopies (TEM/SEM) and electron backscattered diffraction to gain new insight in our understanding of the mechanisms of hydrogen absorption. The evolution of titanium-based oxides has been characterised under ultra-high vacuum (UHV) conditions as a function of the annealing temperature. Additional surface modification such as adsorption of elemental iron was performed on UHV prepared surfaces to understand the interplay between the Ti and Fe elements present at the surface. Cross-sectional characterisations carried out by TEM have been crucial to determine the phases present in the near-surface region and to monitor potential Fe diffusion within bulk of Ti alloys. The influence of surface treatments on hydrogen storage will be discussed.

[1] A. Züttel, *Materials Today*, **2022**, 6, 24-33.

[2] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, 44, 15077-15086.

[3] K Edalati, J Matsuda, H Iwaoka, S Toh, E Akiba, Z Horita, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 4622.

[4] M Novelli, K Edalati, S Itano, HW Li, E Akiba, Z Horita, T Grosdidier *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45, 5326-5336.

STO6 - Promising New Alloys for Hydrogen Storage: Insights from DFT and Machine Learning

Nefzi Z.,^{1,2} Barreteau C.,¹ Levrel L.,¹ and Crivello J.-C.^{1,2}

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

² CNRS-Saint-Gobain-NIMS, IRL 3629, Laboratory for Innovative Key Materials and Structures (LINK), 1-

1 Namiki, 305-0044 Tsukuba, Japan

Zeineb.nefzi@cnrs.fr

Hydrogen is a game-changer for clean energy, but we need better ways to store it safely.

High entropy alloys (HEAs) are of growing interest as materials for hydrogen storage due to their diverse and tunable properties [1].

In order to identify new relevant and appropriate hydride compositions among a large number of possible multi-component HEA solid solutions, our project is based on numerical calculation methods coupled with machine learning to screen these possibilities. For this purpose, a dataset of 18 elements has been carefully selected according to primary results and research findings, resulting in 185 possible systems. To ensure the smooth running of this project, several steps are required: first, the electronic structure calculations, in the frame of DFT, of all possible unary (M_1H) and binary (M_1M_2H) systems have been performed to start building a learning database. Then, for metallic bcc quinary alloys and their corresponding mono- and dihydrides (PtS and CaF₂ structures), supercells are generated using the Special Quasi-random Structures (SQS) method.

To complete our database, some quinary SQS systems have been calculated by DFT to obtain the enthalpy of mixing and gather information about their stability. Given the large number of possible quinary systems and the size of each supercell (80 metal atoms), machine learning methods are then used to predict all the systems based on supervised statistical learning applied on our database.

The methodology is well defined. The supercells for metallic quinary systems as well as their corresponding hydrides have been designed, and DFT calculations on these supercells have been done for 440 selected systems. This subset of the 8568 possible quinary compositions provides sufficient data for our machine learning model to predict the outcomes for the remaining 8128.

We have built our supervised learning model by adding appropriate descriptors. It allows to predict the enthalpy of formation of equimolar HEAs with an accuracy of a few kJ/mol without resorting to DFT. Based on the prediction results, we have identified some promising high-entropy alloy systems for effective hydrogen storage. This innovative approach holds great promise for shaping the future of energy using hydrogen as a clean carrier.

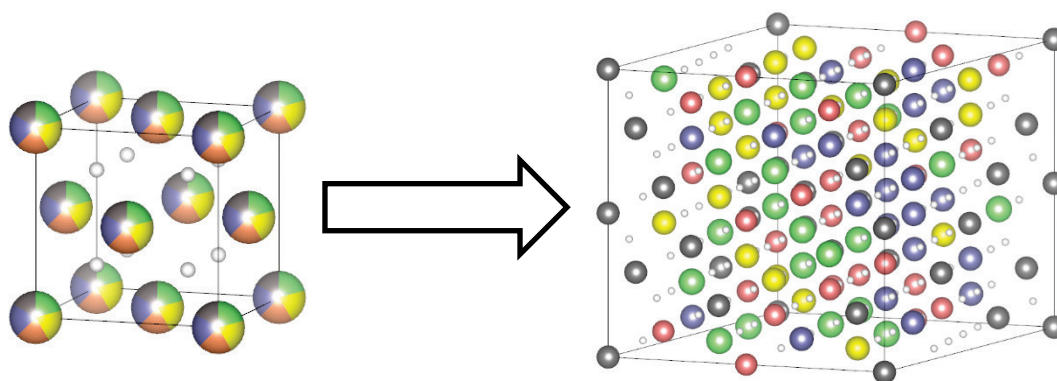


Figure 1. generation of the SQS cell of a quinary hydride (5 disordered metals + 2 hydrogen distributed)

References

[1] Lingjie Kong, Bo Cheng, Di Wan, and Yunfei Xue. A review on bcc-structured high-entropy alloys for hydrogen storage. **2023**

STO7 - Enhancing Hydrogen Storage Capacities: Innovations in High Surface Area ZIF-8 and HKUST-1 Frameworks

H. Sumbhaniva^{1,2}, G. Sdanghi², A. Celzard^{1,3} and V. Fierro^{1*}

¹ Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-88000 Epinal, France

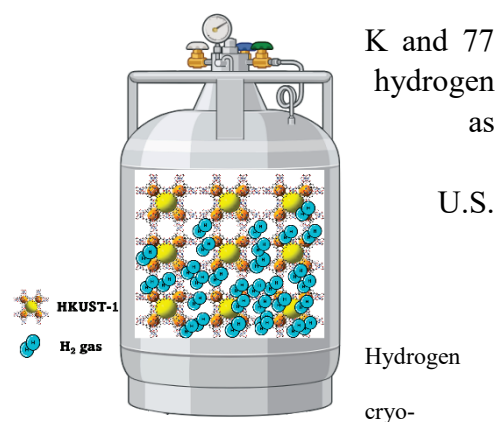
² Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France

³ Institut Universitaire de France (IUF), 75005 Paris, France

Vanessa.Fierro@univ-lorraine.fr

Physical adsorption of hydrogen at cryogenic conditions in high surface materials is a front-runner for hydrogen densification. Metal Organic Frameworks (MOFs) with high surface area and tunable pore structures, like ZIF-8 and HKUST-1, can be developed using green solvents and have emerged as promising materials for hydrogen storage. By employing novel and time saving synthesis techniques, such as the self-assembly method and resonance acoustic mixing (RAM) method, we have achieved a significant increase in the surface area. This plays an important role in the increase of hydrogen storage, as per *Chahine's rule*, which states that hydrogen uptake increases by 1wt.% per 500 m²/g of the porous material at 77 K. Other studies confirmed the nearly linear relationship between the surface area and the hydrogen storage capacity (1–3). Nitrogen adsorption, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and hydrogen adsorption were carried out on the synthesized materials to gain insights into the surface texture, stability and crystallinity, respectively, and draw conclusions on their impact for the hydrogen uptake. Our findings reveal that the synthesis method strongly affects the materials texture, which in turn impacts hydrogen storage. The synthesized materials exhibit superior surface area and hydrogen adsorption at the ambient pressure and cryogenic temperature in comparison to their commercial counterparts.

In this presentation, we will show hydrogen storage capacities at 298 K and pressures up to 10 MPa, as well as usable capacities considering charging at 77 K and 100 bars and discharging at 160 K and 0.5 MPa, recommended by the Hydrogen Storage Engineering Center of Excellence (HSECoE), a research and development initiative within Department of Energy's (DOE) focused on hydrogen storage.



References

1. Poirier E. Hydrogen adsorption in carbon nanostructures. *International Journal of Energy*. 2001 Aug;26(8):831–5.
2. Ramirez-Vidal P, Sdanghi G, Celzard A, Fierro V. High hydrogen release by adsorption and compression on porous materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022 Feb;47(14):8892–915.
3. Sdanghi G, Schaefer S, Maranzana G, Celzard A, Fierro V. Application of the modified Dubinin-Astakhov equation for a better understanding of high-pressure hydrogen adsorption on activated carbons. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020 Sep;45(48):25912–26.

STO8- Analyse phénoménologique et modèle prédictif du lien entre fissuration et perméabilité dans les matériaux composites utilisés pour le stockage cryogénique

Christophe Bois^{1, 2}, Jean-Christophe Wahl^{1, 2}

1 Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, I2M, UMR 5295, F-33400, Talence, France

2 Arts et Metiers Institute of Technology, CNRS, Bordeaux INP, Hesam Université, I2M, UMR 5295, F-33400 Talence, France

La transition vers de nouvelles sources d'énergie implique le développement de nouveaux dispositifs de stockage tel que les réservoirs de gaz hautes pressions ou les réservoirs de liquides cryogéniques, en particulier pour l'hydrogène. Par ailleurs, la réduction de la consommation d'énergie dans les transports repose sur des structures légères et compactes. Grâce à leurs résistances spécifiques élevées, les matériaux composites constituent des solutions incontournables pour relever ces nouveaux défis dans le domaine des transports.

En raison de la densité volumétrique d'énergie qu'il permet, le stockage cryogénique de l'hydrogène semble la seule solution viable pour les véhicules lourds, les trains et les avions. L'état liquide du combustible ne nécessite pas un stockage à haute pression, ce qui conduit à des structures d'épaisseur faible (quelques millimètres) et donc légères et moins coûteuses, même si l'isolation thermique requise pour ce type de stockage peut impacter significativement la masse et le coût. La suppression du liner pour les réservoirs composites permet de réduire à la fois la masse et le coût. Toutefois, le développement d'un réservoir tout composite fait de l'exigence d'étanchéité un défi difficile à relever. De nombreuses études ont mis en évidence le lien entre l'endommagement des composites et sa perméabilité, le mécanisme le plus critique étant la fissuration transverse qui génère des réseaux de fissures traversants. Ces fissures s'initient et coalescent significativement avant la rupture de la structure, tout particulièrement aux températures cryogéniques auxquelles les matrices polymères deviennent fragiles et pour lesquelles les contraintes d'origines thermiques se rapprochent de la résistance transverse.

Les premiers travaux sur ce sujet au sein de l'I2M portaient sur le stockage de méthane ou d'oxygène pour les lanceurs spatiaux en collaboration avec le CNES et ArianeGroup. Plus récemment, une collaboration avec AIRBUS a démarré dans le cadre du concept ZEROe dans lequel l'hydrogène a une place importante.

Les activités visent à proposer un outil de prédiction des débits de fuite s'appuyant sur une compréhension fine du scénario d'accumulation des endommagements dans les différents plis d'un stratifié soumis à un chargement thermomécanique. La démarche d'analyse et de caractérisation repose sur des observations sous charge par microscopie et microtomographie des zones endommagées. Des dispositifs expérimentaux originaux permettent de créer un environnement cryogénique par pulvérisation ou immersion d'azote liquide autour d'éprouvettes droites sollicitées en traction ou de tubes soumis à un chargement biaxial. Des essais virtuels basés sur des interfaces cohésives endommageables et la mécanique de la rupture incrémentale permettent de compléter les analyses expérimentales. Ces deux approches complémentaires ont permis de construire un modèle mésoscopique par un changement d'échelle permettant de conserver le double critère énergie résistance pour simuler le développement du réseau de fissures. Le modèle inclut ainsi à la fois l'effet de l'épaisseur des plis, les interactions entre les endommagements des plis adjacents et la variabilité des propriétés mécaniques. Il a été évalué sur des stratifications comportant jusqu'à 6 orientations différentes et soumises à un chargement biaxial. A ce jour il permet de prédire les taux de connexion entre plis et de quantifier ainsi l'apparition de chemin de fuite. Les travaux en cours visent à intégrer la prédiction du débit de fuite en prenant en compte l'ouverture du réseau de fissures sous chargement thermomécanique.

STO9 - Tuning the H₂ absorption thermodynamics of the TiVNbCr-based high-entropy alloys by Mo addition

Andrei Agafonov¹ and Claudia Zlotea¹

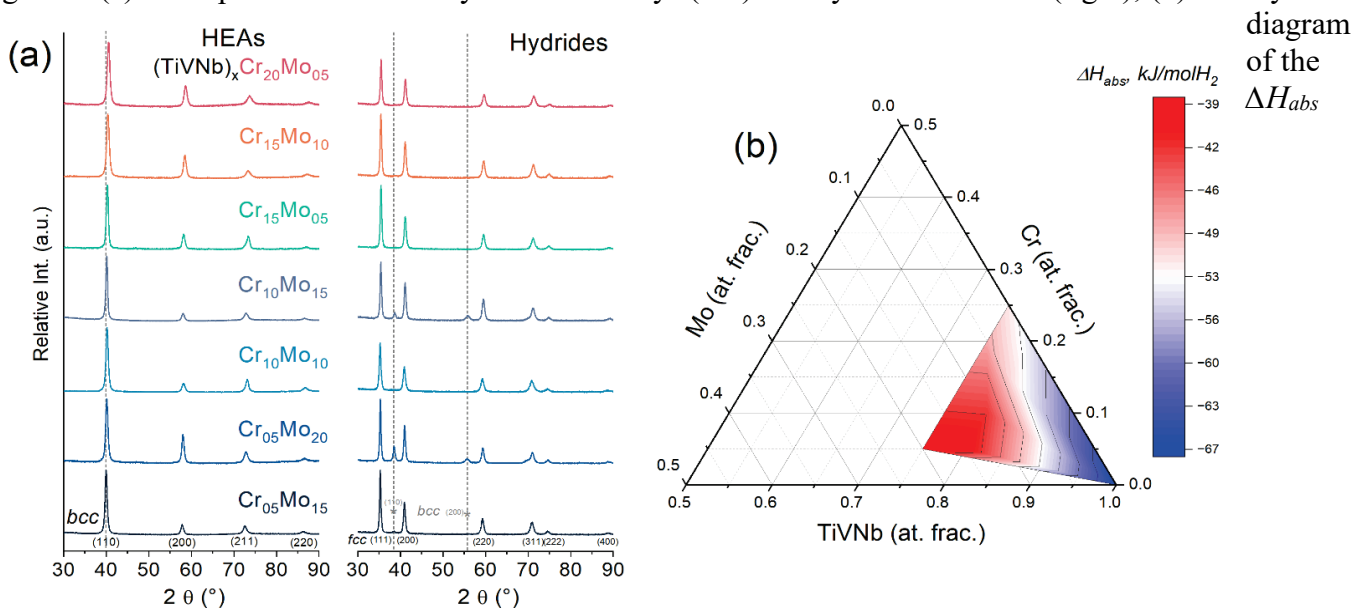
¹ Univ. Paris-Est Creteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 Rue Henri Dunant, Thiais 94320, France

Solid-state storage using metal hydrides is a highly promising strategy to improve the safe use of H₂. High entropy *bcc* alloys (HEAs) and their hydrides are of particular interest for solid-state H₂ storage due to their easily tunable composition and properties. Previous studies have shown that TiVNbCr-based *fcc* hydrides have promising absorption capacity (~2 H/M, ~3 wt. %); however, these hydrides are too stable for widespread practical use. To solve this problem, one approach is to include additional transition metals to the initial composition. It was previously shown that TiVNbCr-based hydrides can be destabilized with the Mo addition to the initial *bcc* alloy composition, while Mo can act as a *bcc* stabilizer [3]. Here an attempt is made to replace Cr with Mo in the TiVNbCr alloy to destabilize the resulting hydrides in order to show the tuning possibilities the absorption thermodynamics by changing the Mo/Cr ratio in the initial composition.

The alloys series (TiVNb)₈₀Cr_{20-x}Mo_x (x = 5, 10, 15) and (TiVNb)₇₅Cr_{25-x}Mo_x (x = 5, 10, 15, 20) were prepared by arc melting in an Ar atmosphere. The chemical compositions were close to nominal ones, as studied by SEM-EDS. As synthesized alloys adopt a *bcc* structure, and the resulting hydrides forms an *fcc* structure as proven by XRD. It is noticeable that with increasing Mo content a secondary phase of *bcc* monohydride is formed as well (fig. 1a).

To assess the thermodynamic properties of the alloys, Pressure-Composition Isotherms (PCIs) were measured for a set of (3-4) temperatures for each sample. The ΔH_{abs} values were obtained using the Van't Hoff plots. The dependence of ΔH_{abs} on the alloy composition is shown in fig. 1b. It can be seen that even a small replacement of Cr with Mo (up to 20 at. %) can reduce the resulting hydride stability by more than 20%. The demonstrated trend of hydride destabilization makes TiVNbCr-based *bcc* alloys with the Mo addition promising for the further development of solid-state H₂ storage technologies.

Figure 1. (a) XRD patterns of the as-synthesized alloys (left) and hydrides obtained (right); (b) ternary



dependence on the initial HEAs composition.

References:

- [1] M. M. Nygård et al, Acta Materialia, 205 (2021) 116496.
- [2] R.B. Strozi et al., Journal of Alloys and Compounds, 932 (2023) 167609.
- [3] N. Pineda Romero. Doctoral Thesis “Effect of aluminum addition on the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys containing refractory materials” (2024).

STO10 - Etude de la mise en œuvre de procédés plasmas pour la fonctionnalisation et l'hybridation de MOF commerciaux pour le stockage de H₂

R. JEAN-MARIE-DESIREE¹, A. NAJAH¹, D. BOIVIN¹, R. LUAN SEHN CANEVESI², V. FIERRO², C. NOEL¹, M.T. IZQUIERDO³, G. HENRION¹, L. de POUQUES¹, S. CUYNET¹

¹*Institut de Jean Lamour, CNRS, Université de Lorraine, F-54000, Nancy, France*

²*Institut de Jean Lamour, CNRS, Université de Lorraine, F-88000, Epinal, France*

³*Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), E-50018, Zaragoza, Espagne*

Les réseaux métallo-organiques (MOF) constituent une classe émergente de matériaux, qui suscite un grand intérêt depuis ces dernières décennies. En effet, leur rapport surface-volume élevé et leur faible densité en font des matériaux prometteurs pour de nombreux domaines d'applications, tel que le stockage de gaz. Leurs performances dans ce domaine sont toutefois limitées, avec des conditions de fonctionnement optimales souvent éloignées de nos conditions environnementales.

Le projet SYNERGY soutenu par un financement ANR s'est alors donné pour objectif long terme d'optimiser par plasma les propriétés de sorption et de désorption au sein de ces matériaux poreux. Pour ce faire, deux types de procédés plasmas sont retenus.

Le premier a pour but de modifier la structure de MOF commerciaux afin d'introduire des sites de physisorption à l'échelle atomique. Le procédé plasma employé est de type décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (iDBD) en ammoniac pur. Celui-ci a été développé et déployé sur deux types de MOF commerciaux, le MOF-5(Zn) et le MIL-53(Al). Après exposition à la décharge iDBD et à la suite d'une batterie de caractérisation (XRD, XPS, ATG-SM), ces deux matériaux présentent des modifications pouvant être importantes. Pour essayer d'en apprendre plus sur le greffage et la physique du procédé employé, différents diagnostics ont été conçus et déployés, notamment une plateforme de diagnostic E-FISH. L'étude de l'évolution temporelle du champ électrique par cette dernière a alors permis de décrire complètement les différentes phases de la décharge et apporte une compréhension plus fine des mécanismes de décharge iDBD en ammoniac pur. Plus particulièrement, cette étude met en évidence la présence de charges électriques significatives en volume durant la post-décharge qui participent grandement à la formation de groupements amines et à leur greffage sur les MOF. A titre d'exemple, le MIL-53(Al) modifié répond très positivement aux traitements iDBD et présente *in fine* une quantité d'hydrogène adsorbée améliorée avec une augmentation allant jusqu'à ~50 %, selon les analyses texturales réalisées.

Le second a pour but d'imprégner des éléments métalliques dans le réseaux poreux des MOF afin de favoriser la chimisorption, par la formation d'hydrures métalliques ou de complexes hydrogénés par exemple. Le procédé plasma alors privilégié est de type pulvérisation cathodique magnétron. Les premiers résultats obtenus avec ce procédé (en régime HiPIMS) fut très peu satisfaisant, avec un rendement d'imprégnation faible en raison de la nature intrinsèquement poudreuse et diélectrique de nos MOF. Une alternative visant à favoriser un taux d'ionisation important de la phase pulvérisée a donc été envisagée avec le développement d'un tout nouveau procédé plasma nommé FHiVI² (Fast High Voltage for Ionization Improvement) qui fait l'objet d'un dépôt de brevet d'invention. L'idée consiste à générer à la cathode de forts champs électriques transitoires de manière à accélérer uniquement les électrons libres présents en volume et ainsi limiter l'attraction des ions produits vers la cathode. A terme, cette caractéristique doit se répercuter par voie de conséquence et de manière systématique sur la stabilité du substrat poudreux considéré, en l'occurrence ici les MOF. Ce nouveau procédé montre des résultats fortement intéressants et fait l'objet d'un projet de prématuration financé par la SATT Sayens.

STO11 - Low-Energy Route to Regenerate Lithium Alanate (LiAlH₄) using Hydrogen Pressure-Mediated Electrochemical Approach

UGADDAN Elijah¹, HAJIYEV Parviz¹, CHARPENTIER Thibault², DEMIRCI Umit³

¹LITEN, CEA, Grenoble Alpes University, 38000 Grenoble, France

²NIMBE, CEA, University of Paris-Saclay, 91191, Gif-sur-Yvette, France

³IEM, CNRS, University of Montpellier, 34090, Montpellier, France

Hydrogen, a promising energy vector for clean energy transition, outperforms conventional fuels in energy content (~140 MJ/kg). However, its storage presents a bottleneck in the energy economy. Aluminum based complex metal hydrides, such as LiAlH₄, offer promising solutions to address the challenges of low volumetric energy density compared to traditional hydrogen storage methods. This material holds high volumetric (> 80g of H₂/L) and gravimetric (>8 wt %) energy densities, coupled with low decomposition temperatures (<423 K). However, their synthesis typically involves expensive organometallic reactions and requires high hydrogenation pressures (>1 kbar). Consequently, a significant interest is in developing cost-effective approaches for regenerating LiAlH₄ from spent (hydrogen-depleted) material and hydrogen gas.

The chemical regeneration of this material was initially proposed by Graetz^[1], who examined its dehydrogenated products, LiH and Al with a Ti catalyst in THF under high H₂ pressure (~50 bar). The subsequent investigation by Humphries^[2] explored sub-ambient regeneration (<0°C) utilizing a solvent-mediated method involving Me₂O and 95 bar H₂. However, the practical applicability of these methods is hindered by their reliance on high H₂ pressure. Consequently, our research group aims to investigate the viability of an electrochemical approach to its regeneration and potential elimination on the use of high H₂ pressure, a novel concept not previously reported in the literature.

Our research investigated the electrochemical properties of 1M LiAlH₄ in THF under 7 bar of Ar and H₂ at room temperature. The cyclic voltammogram (CV) revealed key reactions such as Li and Al deposition, and irreversible anodic oxidation of [AlH₄⁻] releasing H₂. Applying a constant reduction potential (~ -3.10 V vs. SHE) led to Li-Al alloy formation and H₂ release, indicating room-temperature electrochemical dehydrogenation and metal deposition with 69% Faradaic efficiency. Future work includes studying the effects of H₂ pressure on these reactions and regenerating the Li-Al alloy under <10 bar H₂ pressure using oxidative potentials and electrocatalysts (Pd, Pt, Ti, Ni). The regenerated LiAlH₄ will be quantified using ²⁷Al NMR and ICP-MS, with further investigations into kinetics, diffusion coefficients, and regeneration mechanisms through various electroanalytical techniques.

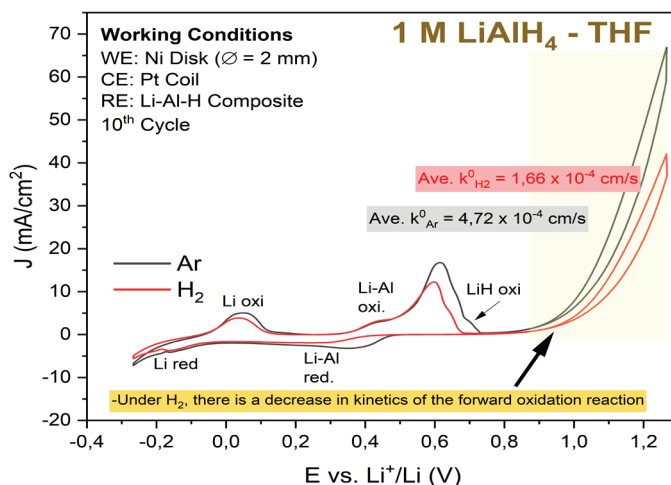


Figure 1. CV of a 1M LiAlH₄ – THF solution under 7 bar of Ar and H₂ with a scan rate of 20 mV/s.

References

[1] J. Graetz, J. Wegrzyn, J. Reilly, J. American Chemical Society, 130.52 (2008): 17790-17794

[2] T. Humphries, D. Birkmire, S. McGrady, B. Hauback, C. Jensen, J. Alloys and Compds, 723 (2017): 1150-1154

[3] H Senoh, T Kiyobayashi, N Kuriyama, K Tatsumi, J. Power Sources, 164.1 (2007): 94-99

STO12 - Polyethylene as a binder for metal hydride pellets for hydrogen storage

Valentina Fiume¹, Peter Hannappel², Elijah Ugaddan^{1,*}, Davide Violi³, Carlo Luetto³, Paola Rizzi¹, Felix Heubner², Marcello Baricco¹

¹*Department of Chemistry and NIS, INSTM, University of Turin, Via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy*

²*Fraunhofer IFAM, Winterbergstraße 28, 01277 Dresden, Germany*

³*Methydor, Via Greto di Cornigliano 6, I-16152 Genova, Italy*

**Present address: LITEN, CEA, Grenoble Alpes University, 38000 Grenoble, France*

AB5 compounds are good candidates for hydrogen storage applications at ambient conditions, but their activation is still challenging.^[1] The use of loose powder in metal hydride reactors (MHR) shows poor thermal conductivity and can lead to the plastic deformation of tubes, due to the volume change during hydrogen charging and discharging cycles.^[2] Such issues can be mitigated by embedding the metal powder in a polymer matrix to create pellets. The polymer should coat the metal uniformly, be impermeable to oxygen but permeable to hydrogen, be elastic for volume changes during hydrogen absorption/desorption cycles and enhance thermal conductivity.^[3] This study investigates polyethylene (PE) pellets with an AB5 compound for hydrogen storage. (La,Ce)(Ni,Co,Al)₅ was used as the AB5 alloy, with particles up to 5 mm in size and 200 µm thick. Pellets were prepared via ball milling and pressing, and then characterized by XRD, SEM-EDS, and Raman spectroscopy, and tested for hydrogen storage with a Sievert-type apparatus. Permeability was measured by introducing N₂ flow, through the pellet from the center radially outwards. Thereby, an increase of gas pressure in the central hole of the pellet can be measured as a function of the gas flow, which relates to the gas permeability of the pellet in radial direction. Thermal conductivity was measured using the flash method, determining the temperature diffusivity and from this the thermal conductivity in the range of 30 °C to 100 °C was then calculated.

Optimal pellets had 90 wt.% AB5 powder in a PE matrix, showing homogeneous distribution and no significant changes of properties in AB5 or PE using various compaction pressures (1, 5, 10 tons). The addition of the polymer slightly decreased the thermal conductivity of the powder. The increase in pressure used to compact the pellets causes a decrease in permeability, related to the decrease in porosity.

The activation of AB5 alloy into the pellet occurred after 3 mins at 20 °C and 30 bar of hydrogen, and it was easier with respect to the starting material. In fact, ball milling created reactive surfaces and increased grain boundaries into the metal powder. No significant changes in the equilibrium pressure for hydrogen sorption (P_{eq}) have been observed between the ball milled AB5 and the polymer-bound composites. So, the addition of the polymer did not affect the hydrogen storage properties of the powder.

A test of hydrogen sorption cycling has been conducted in a single tube MHR. Pellets, obtained with a pressure of 1 ton, showed good mechanical resistance during 20 cycles of hydrogen sorption, with a loose of powder from pellets lower than 5%. In addition, the absorption properties were stable throughout the whole operations.

References:

[1] Dematteis EM, Berti N, Cuevas F, Latroche M, Baricco M. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review. *Mater Adv* 2021; 2(8): 2524–60.

[2] Heubner F, Pohlmann C, Mauermann S, Kieback B, Rontzsch L, Mechanical stresses originating from metal hydride composites during cyclic hydrogenation, *Int J Hydrogen Energy* 2015; 40(32): 10123–30.

[3] Ugaddan E., Violi D., Fiume V., Barale J. Luetto C., Rizzi P., Baricco M., AB5-based metal hydride embedded in polyethylene and polymethylmethacrylate for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2024; 78 :952-61.

STO13 - Structural study of $Y_{0.88}Ni_{3-x}Mn_x$: an approach combining diffraction and computation

G. Fedlounk¹, J. Monnier¹, L. Laversenne², L. Lei³, S. L. Ling³ and J. Zhang¹

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

² Institut Néel, CNRS, 25 Av. des Martyrs, 38042 Grenoble, France

³ University of Nottingham Energy Institute, Nottingham, United Kingdom
ghofrane.fedlounk@cnrs.fr

Metal hydrides, especially those derived from intermetallic compounds, prove to be safe and efficient for hydrogen storage. Among these alloys, AB_3 (A = rare earth and Mg, B = transition metals) compounds are noteworthy for exhibiting interesting characteristics since they have inter-growth structures. These structures correspond to the stacking of two basic units $[AB_5]$ and $[A_2B_4]$ along the crystallographic c -axis. Rare earth based binary AB_3 alloys provide high storage capacities because they contain $[A_2B_4]$ units. For the same reason, they aren't completely reversible [1]. Optimizing and enhancing their hydrogenation properties can be achieved through adjusting the composition via element substitution, which induces structural modifications.

Beside R_2MgNi_9 compounds, which are largely studied (R = rare earth) [1], the $YNi_{3-x}Mn_x$ alloys have attracted interest due to their Mg-free nature and to their potential applications in various fields, including hydrogen storage. To our knowledge, the structural study on these compounds is unknown.

For the present work, we opted to investigate $Y_{0.88}Ni_{3-x}Mn_x$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.8$ and 1) system. The lattice parameters of the AB_3 phase determined by X-ray diffraction do not vary linearly with Mn content which may indicate a non-random occupation of Mn atoms in the structure (Figure 1.a). Due to the limited scattering contrast between Mn and Ni in X-ray diffraction, neutron diffraction is indispensable for accurately determining the precise location of Mn within the structure. By combining the synchrotron and neutron diffractions, the joint refinement demonstrates that at low concentrations, Mn exclusively occupies the Y-site within the $[A_2B_4]$ units and the Ni-site within the $[AB_5]$ units. As the concentration increases, Mn also occupies Ni-sites on the boundary between $[A_2B_4]$ and $[AB_5]$ units (Figure 1.b). The evolution of the lattice parameters is tightly correlated to these variations in Mn-occupancy. To better understand this phenomenon, DFT calculations have been coupled to this advanced structural characterization.

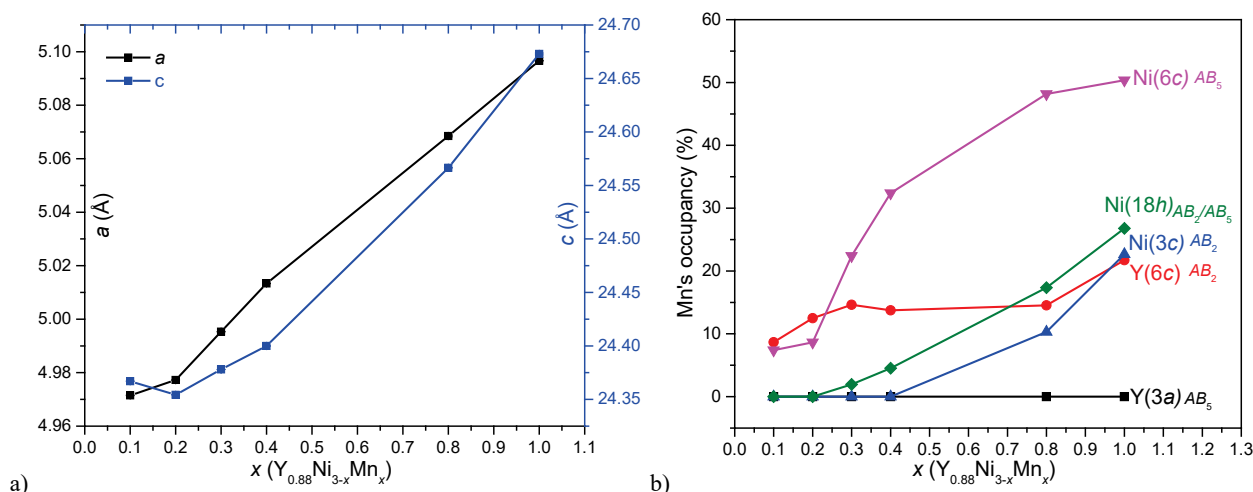


Figure 1. a) Evolution of lattice parameters of AB_3 (R) phase in $Y_{0.88}Ni_{3-x}Mn_x$ ($0.1 \leq x \leq 1$) alloys as a function of Mn content. b) Mn's occupancy percentage in the main phase AB_3 (R) for all the studied alloys.

Reference:

[1] W. Liu, C. J. Webb, et E. Mac A. Gray, « Review of hydrogen storage in AB_3 alloys targeting stationary fuel cell applications », *Int. J. Hydrog. Energy*, (2016) vol. 41, no 5, p. 3485-3507.

STO14 - Développement d'une approche d'équivalence en termes de fragilisation par l'hydrogène entre hydrogène gazeux et électrochimique pour des aciers

S. Coop-Phane^{1,2}, A. Oudriss¹, L. Briottet², X. Feugas¹

¹*LaSIE UMR 7356, La Rochelle Université, avenue Michel Crépeau 17000, La Rochelle*

²*Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTCH, LCA, F-38000 Grenoble*

Dans l'objectif d'une transition énergétique durable, l'hydrogène décarboné représente aujourd'hui une réelle alternative aux énergies fossiles. Cependant, son transport et stockage à hautes pressions constituent des défis majeurs en termes de durabilité des structures métalliques. En effet l'absorption d'hydrogène peut conduire à une dégradation et une perte prématurée des propriétés mécaniques, ce qui se traduit par des phénomènes d'endommagement. Ce phénomène est appelé fragilisation par l'hydrogène (FPH), et sa compréhension nécessite à la fois une meilleure compréhension des processus d'absorption, de diffusion et de piégeage de l'hydrogène ainsi que ses interactions avec les hétérogénéités métallurgiques. Le projet HYperStock, au sein du PEPR-H2, s'intéresse aux activités de stockage, de transport et de distribution de l'hydrogène gazeux sous haute pression (supérieure à 200 bars) dans des canalisations en acier.

L'objectif de cette étude est d'établir des modèles d'équivalence en termes d'endommagement entre la charge cathodique et l'environnement gazeux et de les valider sur des aciers de stockage et de transport de H₂. Ainsi, la résistance mécanique et l'endommagement des canalisations sous charge gazeuse peuvent être estimés. Cependant, certains facteurs tels que les caractéristiques de l'environnement électrochimique (nature, pH, température, etc.) ou la couche d'oxyde surfacique sont déterminants pour établir cette équivalence. Ce travail est divisé en trois parties : la solubilité de l'hydrogène dans le matériau après plusieurs heures de chargement ; les processus de piégeage et de diffusion ; et enfin, le comportement mécanique du matériau sous chargement en hydrogène. Trois matériaux sont étudiés : un acier ferrito-perlitique (L485-MB), un acier martensitique (VM110SS) et le fer Armco® comme référence.

En ce qui concerne la réactivité de surface des matériaux, des polarisations cathodiques dans du NaCl 3,5 % et de l'acide sulfurique ont été réalisées afin d'identifier les différentes gammes de potentiel et de courant qui montrent une prédominance du mécanisme de Volmer (adsorption) sur ceux de Heyrovsky et de Tafel (recombinaison). Ensuite, les conditions de charge optimales ont été appliquées pendant différentes durées afin d'établir des courbes de solubilité. Des tests de perméation électrochimique ont été réalisés dans les deux environnements différents dans les mêmes conditions pour étudier le piégeage de l'hydrogène au sein du matériau. Des essais mécaniques in situ ont été réalisés dans un environnement non agressif (NaCl 3,5 % désaéré) sous différents potentiels cathodiques (montrant une rupture fragile due à l'hydrogène) et différents facteurs de concentration de contrainte (avec ou sans entaille). L'imposition d'un potentiel plus cathodique diminue la réduction de la surface, ce qui implique une fragilisation de l'acier. La différence de comportement entre chaque matériau étudié dans ces trois parties dans un environnement électrochimique sera discutée. En outre, une comparaison entre ces derniers et les résultats obtenus dans un environnement gazeux (H₂) sera effectuée.

STO15 - Stockage d'hydrogène dans des diols vicinaux

Valérie Meille, Elias Al-Ahmar, Mohamad Kharma, Catherine Pinel

IRCELYON, CNRS/UCBL, 2, av. A. Einstein, 69100, Villeurbanne, France

L'utilisation des liquides organiques (LOHC) est une option prometteuse pour le stockage d'hydrogène longue durée ou son transport sur de longues distances, grâce à l'utilisation de molécules stables et peu volatiles. Les molécules les plus étudiées sont issues du raffinage pétrolier (cycloalcanes), à partir desquelles une déshydrogénation catalytique permet de restituer l'hydrogène moléculaire à la demande. Les inconvénients majeurs de ce système sont 1) l'emploi de catalyseurs à base de métaux nobles, 2) la nécessité d'opérer à haute température ($> 300\text{ °C}$), 3) l'utilisation de LOHC pétro-sourcés. Une idée faisant l'objet d'un brevet récent semble permettre de pallier les 3 inconvénients [1]. Il s'agit d'utiliser des diols tels que le 2,3-butanediol (2,3-BDO) ou le 1,2-propanediol (1,2-PDO), 2 molécules bio-sourçables [2,3], comme nouveaux LOHC.

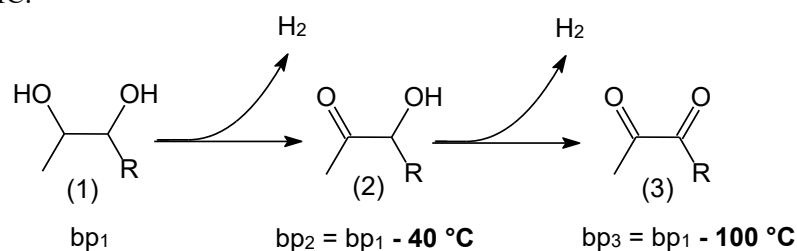


Figure 1: Déshydrogénation de diols vicinaux, R=H, CH₃

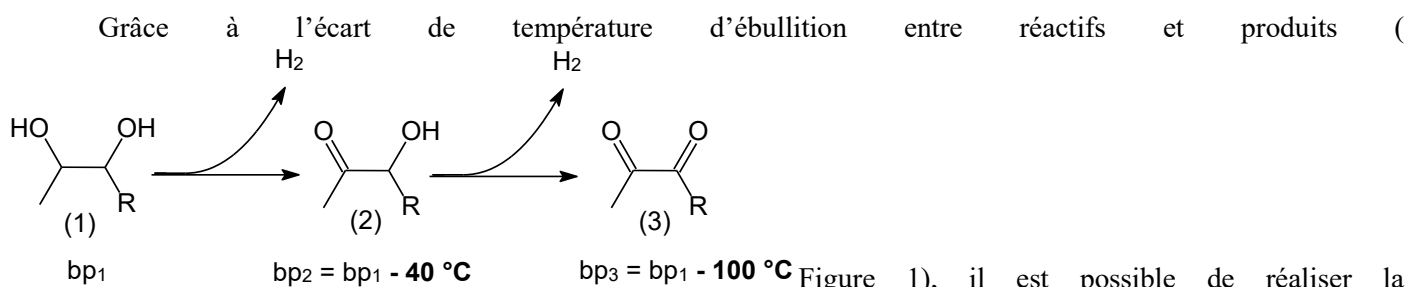


Figure 1), il est possible de réaliser la déshydrogénation à une température comprise entre bp₂ (145 °C pour l'hydroxyacétone, R=H) et bp₁ (188 °C pour le 1,2-propanediol). Ainsi, seul le réactif est en phase liquide et les produits de la réaction sont entraînés dans la phase gaz par distillation avec l'hydrogène produit. L'équilibre de la réaction est ainsi déplacé et la réaction reste favorable à température modérée (environ 170 °C), en utilisant des catalyseurs à base de cuivre.

Dans un premier temps, la réaction a été réalisée dans un réacteur de 25 mL équipé d'un dispositif de reflux standard, avec le diol pur et un catalyseur CuZn commercial en poudre. Le débit d'hydrogène obtenu est de l'ordre de 20-60mL/min/gcat après stabilisation de l'activité catalytique (13h) pour la déshydrogénation du 1,2-PDO. L'hydroxyacétone est le principal produit, certains sous-produits indésirables étant formés en parallèle. Ces composés de poids moléculaire élevé sont dus à la condensation de l'hydroxyacétone au sein du réacteur. Les expériences de mise à l'échelle (x 100) ont confirmé une productivité d'hydrogène d'environ 30mL/min/gcat, mais ont révélé un problème de sélectivité, avec la présence de jusqu'à 50 % de ces produits de condensation, en raison d'une mauvaise gestion de la séparation des produits.

Au niveau des productivités d'hydrogène, le 1,2-PDO se compare bien aux meilleurs systèmes publiés. Par rapport à la paire LOHC DBT [4], le système 1,2-PDO présente une productivité en hydrogène similaire (par gramme de catalyseur) mais implique des coûts beaucoup plus faibles en raison de la température plus basse et du coût beaucoup plus faible des métaux. L'amélioration du système est envisagée, grâce à un meilleur choix du catalyseur et du procédé.

Cette étude a été financée par la société HYJALIS que nous remercions. Nous remercions également ACTIVATION pour les essais à grande échelle.

[1] J. Alagy, P. Trambouze, Brevet WO2020141282A1 2020.

[2] Y. Amada, H. Watanabe, Y. Hirai, Y. Kajikawa, Y. Nakagawa, K Tomishige, *ChemSusChem* 2012, 5, 1991.

[3] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* 2007, 329, 30.

[4] F. Auer, A. Hupfer, A. Bösmann, N. Szesni, P. Wasserscheid, *Catal. Sci. Technol.* 2020, 10, 6669.

STO16 - Prediction of new mixed-anion complex hydrides using a guided evolutionary algorithm

Vladimir Baturin^{1†}, Jean-Claude Crivello^{1,2}

1. *Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, 2-8 Rue Henri Dunant 94320 Thiais, France*

2. *Laboratory for Innovative Key Materials and Structures, 305-0044 Tsukuba Japan*

†: *vladimir.baturin@cnrs.fr*

Complex hydrides remain of high interest for hydrogen energy applications due to their high volumetric density. However, the practical use of these materials is hindered by the high pressure and temperature for hydrogen uptake and extraction. Classical hydride systems, such as borohydrides and alanates, offer distinct advantages: borohydrides provide better hydrogen capacity, whereas alanates exhibit superior uptake and desorption kinetics. The in-silico search for new hydride materials is challenging; for instance, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ has a unit cell with more than 200 atoms, complicating its study and practical application[1].

To address these challenges, we propose an updated USPEX[2] method that utilizes complex anions as building blocks for complex hydrides thus reducing the dimensionality of the search space. Using this approach, we predicted a novel 2D phase of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, demonstrating the method's potential for discovering new hydride structures. Our research particularly focuses on alanate-borohydride mixtures, aiming to balance the high hydrogen density of borohydrides with the favorable kinetics of alanates. In this context, we predicted structures for $\text{Ca}_2(\text{AlH}_4)_3(\text{BH}_4)$ and investigated the system of $(\text{LiAlH}_4)_x(\text{LiBH}_4)_y$, highlighting promising pathways for future hydrogen storage materials.

[1] Černý, R., Filinchuk, Y., Hagemann, H. and Yvon, K. (2007), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46: 5765-5767

[2] Lyakhov A.O., Oganov A.R., Stokes H.T., Zhu Q. (2013), *Comp. Phys. Comm.* 184, 1172-1182

STO17 - Degradation of Semi-Crystalline Thermoplastic Materials in Severe Hydrogen Environments

I. KARIM, Q. GARDAVAUD, A. MAYNADIER, D. CHAPELLE, F. THIEBAUD

Université de Franche-Comté, CNRS, Institut FEMTO-ST, 25000 Besançon, France

The increasing use of hydrogen as a clean energy carrier necessitates the development of materials capable of withstanding its challenging conditions. Semi-crystalline thermoplastic materials, because of their good gas barrier properties, are often considered for applications involving hydrogen storage and transportation. However, these materials face significant challenges when exposed to high-pressure hydrogen environments.

One of the damages that occur in the thermoplastic liner of a type IV hydrogen tank (fig.1) is blistering. This happens because gas is absorbed by the material at high pressure, and stresses are generated when the decompression rate exceeds the rate at which the absorbed gas can escape by diffusion (see the schematic representation fig.2). The defects characteristic size is on the order of micrometers, making them difficult to detect. However, some damage layer in depressurized HDPE samples have been observed in literature as in T.A. Yersak *et al* [3] (fig.3).

This study aims to investigate the degradation mechanisms of semi-crystalline thermoplastics in severe hydrogen conditions, focusing on the induced effects of damage on the mechanical and barrier properties of the materials. One of our objectives is to identify the observation and characterization techniques able to detect such micro-damage. Samples of semi-crystalline thermoplastics commonly used for liner manufacturing, including high-density polyethylene (HDPE), polyamide 6 (PA6), and polyamide 11 (PA11), are subjected to hydrogen exposure at pressures up to 700 bar until complete saturation and then rapidly depressurized (5MPa/s).

Various characterization techniques, such as tensile testing, differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), and permeation tests, are employed to assess the mechanical, thermal, barrier, and microstructural changes in the materials. Observation techniques, such as tomography, SAXS, and transmitted light digital imaging, are employed to detect cavities resulting from rapid depressurization.

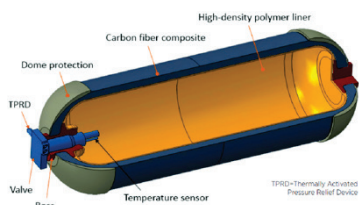


Figure 1 : Type IV hydrogen tank [1]

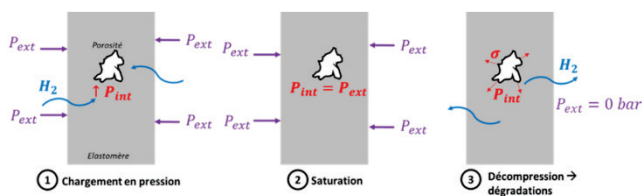


Figure 2 : Illustration of the diffusion phenomenon and blistering [2]

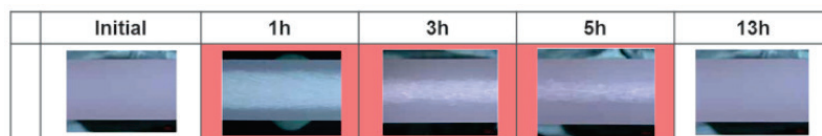


Figure 2: Cross section of HDPE monolayer liner before and after depressurization (from 87.5 MPa to 2MPa in 1, 3, 5, and 13 h depressurizations at 50 °C) observed by tomography[3]

References:

- [1] E. Rivard, M. Trudeau, et K. Zaghbi, « Hydrogen Storage for Mobility: A Review », *Materials*, vol. 12, no 1973, 2019.
- [2] Q. Gardavaud, « Contribution à l'étude de l'influence des paramètres de pression sur des élastomères soumis à une décompression rapide d'hydrogène », phdthesis, Université Bourgogne Franche-Comté, 2023. Consulté le: 19 février 2024
- [3] T. A. Yersak et al., « Predictive model for depressurization-induced blistering of type IV tank liners for hydrogen storage », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 48, p. 28910-28917, nov. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.024.

STO18 - Effet de la déformation plastique sévère sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène dans le titane T50

Anthony Alhaye^{1,2}, **Julian Ledieu**², **Patricia de Rango**³, **Thierry Grosdidier**¹

¹ Université de Lorraine, CNRS UMR 7239, LEM3, 57070 Metz, France

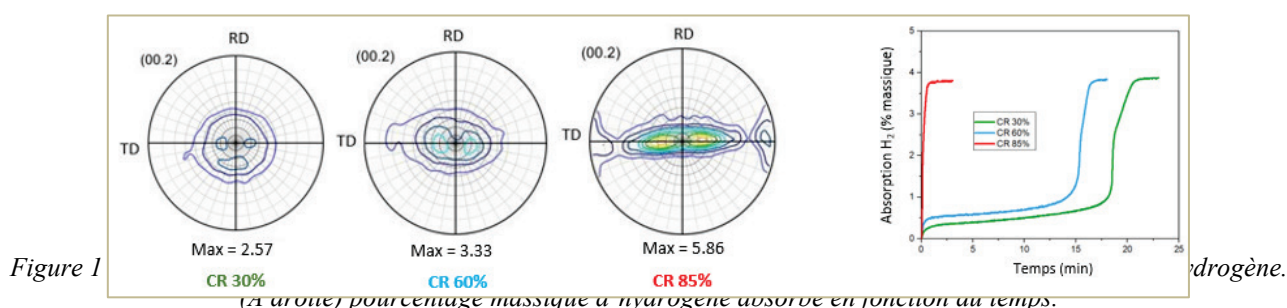
² Université de Lorraine, CNRS UMR 7198, Institut Jean Lamour, 54000 Nancy, France

³ Université de Grenoble, CNRS UPR2940, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

Les techniques de déformation plastique sévère sont utilisées pour faciliter l'activation et améliorer la cinétique de chargement d'hydrogène [1]. La déformation plastique sévère conduit à une forte diminution de la taille des grains des matériaux sollicités, à une densité de dislocations accrue et une concentration de lacunes élevée qui sont considérées comme des chemins de diffusion facile pour les atomes H et/ou des sites de germination possibles pour la transformation de phase conduisant - depuis le métal - à la formation d'hydruure métallique [2].

Cependant, l'étude des corrélations entre la structure d'un matériau ayant subi une déformation plastique sévère et les propriétés de sorption restent encore très parcellaires [3]. La compréhension de l'effet de la déformation plastique sévère sur (i) la modification de la surface d'un matériau massif ainsi que (ii) sur les caractéristiques microstructurales internes (joints de grains, textures cristallographiques et défauts structuraux) qui affectent les propriétés de sorption de matériaux de stockage est un des objectifs de notre travail.

Cette présentation apportera de nouvelles perspectives sur notre compréhension des mécanismes d'absorption de l'hydrogène dans les matériaux hyperdéformés, en tenant compte des textures cristallographiques, de la microstructure et de l'état de la surface dans le cas d'un titane commercialement pur (T50 grade 2) déformé pour divers taux de laminage à froid (CR). Les caractérisations ont été effectuées par diffraction des rayons X (DRX) et d'électrons rétrodiffusés (EBSD) avant et après chargement en hydrogène. Les cinétiques de sorption d'hydrogène ont été réalisées en suivant un protocole de chargement soigneusement choisi pour autoriser ou pas certaines modifications microstructurales.



[1] J. Huot, F. Cuevas, S. Deledda, K. Edalati, Y. Filinchuk, T. Grosdidier, B.C. Hauback, M. Heere, T.R. Jensen, M. Latroche and S. Sartori, *Materials*, **2019**, 44, 12.

[2] K. Edalati, E. Akiba, W.J. Botta, Y. Estrin, R. Floriano, D. Fruchart, T. Grosdidier, *et al.*, *Journal of Materials Science & Technology*, **2023**, 221-239, 146.

[3] D.R. Leiva, A.M. Jorge, Jr., T.T. Ishikawa, W.J. Botta, *Materials Transactions*, **2019**, 1561-1570, 60.

STO19 - Hydrogen storage in activated carbons with different surface areas and tap densities

R. Morales-Ospino¹, V. Nicolas¹, A. Celzard^{1,2}, V. Fierro¹

¹*IJL, Université de Lorraine, CNRS, F-88000 Epinal, France*

²*Institut Universitaire de France (IUF), 75005 Paris, France*

In this study, we evaluated hydrogen storage at cryogenic temperatures and moderate pressures using activated carbons (ACs) with different BET areas (A_{BET} :1000-3300 m^2/g) and tap densities (250-560 kg/m^3) as shown in Figure 1. The ACs exhibited range from solely microporous to micro/mesoporous materials with total pore volumes between 0.4 to 1.6 cm^3/g . The hydrogen (H_2) storage capacities were estimated volumetrically, considering H_2 in both the adsorbed and gas phases within the inter-particle and intra-particle volumes [1]. We also calculated and compared the H_2 release capacities (i.e., the difference in hydrogen storage at 10 MPa and 77 K and discharge at 0.5 MPa and 160 K) against the performance of gas compression and cryo-compression [2]. Our results indicate that some of the examined ACs exhibit higher H_2 storage capacities and competitive H_2 release performance compared to both compressed H_2 at 70 MPa and 298 K in gas cylinders and cryo-compressed H_2 in an empty tank (at 10 MPa and 77 K). While it might seem evident that ACs with highly-developed surface areas are mandatory for H_2 storage applications, the role of the tap density of the ACs is equally important, as both H_2 and the AC must fit within the fixed volume of the reservoir. Looking ahead, these ACs could serve as potential materials for transporting H_2 over long distances, achieving a high volumetric density comparable to liquid H_2 . Additionally, the high-density state of H_2 during its nano-confinement at 20 K within the ACs' porosity minimizes boil-off losses [3].

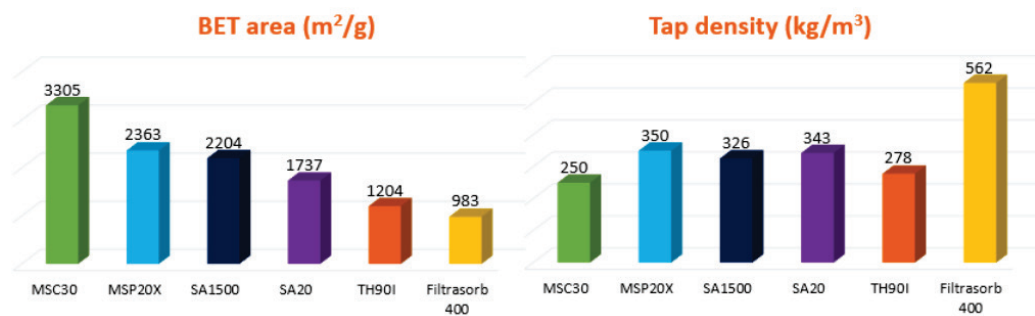


Figure 1. BET area and tap densities of the six different activate carbons

Acknowledgements

The authors acknowledge **SOLHYD project** funding by the **ANR-22-PEHY-0007** from the *Agence Nationale de la Recherche* and **FRCR HyPE project** (*Production et stockage d'Hydrogène décarboné et son utilisation pour la Production d'Energie dans des dispositifs sans métaux nobles*).

References

- [1] P. Ramirez-Vidal et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 10.
- [2] P. Ramirez-Vidal et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, *47*, 14.
- [3] R. Morales-Ospino, A. Celzard, V. Fierro, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2023**, *182*, 113360.

STO20 - Modélisation et identification du comportement de coulabilité d'une poudre d'hydrure pour le stockage solide de l'hydrogène

C. Ngueloheu Yeda, A. Maynadier, D. Chapelle

Université de Franche-Comté, CNRS, Institut FEMTO-ST, F-25000 Besançon, France

Auteur correspondant : chrisale.ngueloheu_yeda@univ-fcomte.fr

Pendant la respiration (cycles d'absorption/désorption) d'un lit de poudre d'hydrure dans un réservoir de stockage solide, les particules gonflent et dégonflent, décrépissent, se déplacent, frottent, ségrègent et se tassent. Les particules appliquent donc des contraintes sur le réservoir et la synergie de ces phénomènes induit des déformations plastiques ou des endommagements de la paroi du réservoir [1, 2]. Comprendre et modéliser ces phénomènes est essentiel pour guider l'ingénieur lors de la conception du réservoir de stockage. Cette étude se concentre sur la modélisation de la coulabilité d'un lit de poudre et l'identification des propriétés de friction et de cohésion interparticulaires, dans le but d'établir un modèle de respiration en milieu confiné. Ces investigations sont menées à travers diverses manipulations expérimentales, modélisées en parallèle par éléments discrets DEM sous YADE [3] afin d'identifier les lois de comportement qui permettront *in fine* de rendre compte du comportement du lit de poudre d'hydrure.

Nous étudions l'alliage $TFe_{1-x}Mn_x$ $x \approx 0.1$, pour sa bonne réactivité à l'hydrogène, sa capacité gravimétrique (1.34 %mH) et ses propriétés thermodynamiques favorables. Synthétisé par coulé puis broyage, trois populations de tailles distinctes sont obtenues par tamisage : P1 de diamètre $d \in [40 ; 200]$ μm , P2, $d \in [300 ; 500]$ μm et P3, $d \in [710 ; 1000]$ μm . Deux autres échantillons sont obtenus par mélange des premiers en masse égale : P4=P1+P3 et P5=P1+P2+P3. Le choix de ces populations est justifié par la réduction progressive de la taille des particules dans le réservoir lors de la respiration [4]. Les tests de coulabilité sur les instruments GranuTools [5] permettent d'obtenir les angles de repos dynamique et statique. L'identification de la friction et de la cohésion interne de toutes ces populations à partir des grandeurs expérimentales montre une sensibilité des propriétés d'interaction à la granulométrie de la poudre d'hydrure.

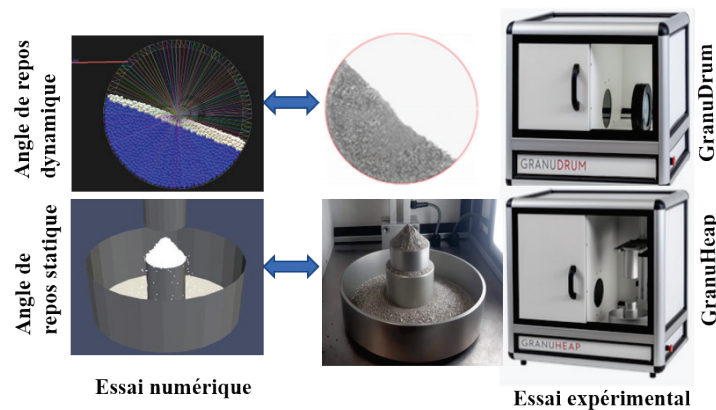


Figure : Jumeaux numériques GranuHeap et GranuDrum de la société GranuTools [5]

Nous présentons dans ce travail la méthodologie et les résultats d'identification de la friction et de la cohésion interne en réalisant les jumeaux numériques des instruments GranuDrum et GranuHeap de GranuTools [5]. Ces résultats sont utiles pour la modélisation de la ségrégation, la décrépitation et la respiration d'un lit de poudre d'hydrure afin d'estimer les contraintes qui s'exercent sur les parois d'un réservoir.

Références :

- [1] B. Charlas, A. Chaise, O. Gillia, P. Doremus, D. Imbault, Journal of Alloys and Compounds, **2013**, 580, pp 149-152.
- [2] M.Okumura, A.Ikado, Y.Saito, H.Aoki, T.Miura, Y.Kawakami, International Journal of Hydrogen Energy, **2012**, 37, pp.10715-10723.
- [3] V. Šmilauer et al., Yade Documentation 3rd ed. The Yade Project, **2021**.
- [4] F.Qin, L.H.Guo, J.P.Chen, Z.J.Chen, International Journal of Hydrogen Energy, **2008**, 33, pp.709-717.
- [5] Granutools, Instruments, www.granutools.com/en/instruments, consulté le **24 juin 2024**.

STO21 - Synthèse et étude du comportement thermique d'amidoboranes bimétalliques à base de magnésium ou de calcium

M. Jollain,¹⁻² E. Bzayou,¹ C. Surcin,¹ U. B. Demirci,² R. Janot¹

¹ *Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), CNRS UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, 15 rue Baudelocque, 80039 Amiens, France*

² *Institut Européen des Membranes (IEM), CNRS UMR 5635, Université de Montpellier, ENSCM, 34090 Montpellier, France*

Le stockage solide de l'hydrogène requiert des matériaux ayant une forte teneur en hydrogène. L'ammonia-borane est un bon candidat dans cette optique car sa teneur massique en hydrogène est de 19.6%. Cependant, bien que l'ammonia-borane libère une quantité importante d'hydrogène à basse température (<200°C), celui-ci est contaminé par de l'ammoniac (NH₃) et du borazine (B₃N₃H₆)^[1]. De plus, la réaction de déshydrogénation est un processus exothermique ce qui rend la réhydrogénation impossible.

Il est possible de changer le comportement de déshydrogénation de l'ammonia-borane en induisant une altération chimique en remplaçant un hydrogène protique de NH₃ par un cation métallique, produisant ainsi un amidoborane MNH₂BH₃ (=MAB). Le premier amidoborane synthétisé a été l'amidoborane de sodium (NaNH₂BH₃) en 1938 par Schlesinger et Burg^[2]. Ce type de composés a gagné en intérêt dans les 20 dernières années par la synthèse et l'étude d'autres amidoboranes (par exemple, LiAB, KAB, Ca(AB)₂ et Zn(AB)₂)^[3-4]. Ces études ont montré que ces amidoboranes possèdent une température de libération de l'hydrogène plus basse et que l'hydrogène désorbé a une plus grande pureté. Il est également possible de synthétiser des amidoboranes bimétalliques contenant un alcalin et un alcalino-terreux. Parmi ces composés, on retrouve des amidoboranes à base de magnésium dont la déshydrogénation semble endothermique (Na₂Mg(AB)₄ à +5.2 kJ/mol H₂ et K₂Mg(AB)₄ à +7.0 kJ/mol H₂)^[5-6]. Des amidoboranes bimétalliques à base de calcium ont également été rapportés (Li₂Ca(AB)₄ et Na₂Ca(AB)₄) ne présentant cependant pas de déshydrogénation endothermique^[7]. Une étude plus approfondie d'amidoboranes bimétalliques à base de magnésium ou de calcium permettrait une meilleure compréhension de l'impact de la nature du métal alcalin et de l'alcalino-terreux.

Ce travail présente différentes voies de synthèse pour les amidoboranes bimétalliques à base de magnésium ou de calcium. Leur mécanisme de formation ainsi que leurs propriétés de déshydrogénation ont été étudiées finement. Il sera constaté que la stœchiométrie ainsi que la cristallinité des matériaux synthétisés impactent grandement leurs propriétés thermiques. La réhydrogénation de ces composés sera également étudiée.

Références :

- [1] M.G. Hu, R.U. Geanangel, W.W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* 23, **1978**, 249-255.
- [2] H.I. Schlesinger, A.B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* 60, **1938**, 290-299.
- [3] R. Owarzany, P. Leszczynski, K. Fijalkowski, W. Grochala, *Crystals* 6, **2016**, 88
- [4] C.A. Castilla-Martinez, R. Moury, U.B. Demirci, *Int. J. Hydrogen Energy* 45, **2020**, 30731-30755.
- [5] X. Kang, J. Luo, Q. Zhang, P. Wang, *Dalton Trans.* 40, **2011**, 3799-3801.
- [6] Y.S. Chua, W. Li, G. Wu, Z. Xiong, P. Chen, *Chem. Mat.* 24, **2012**, 3574-3581.
- [7] I. Milanović, N. Biliškov, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, 9 (5), 2089-2099.

STO22 - Structural and hydrogenation properties of (Y,Mg)Ni_{3-x}Fe_x compounds

H. Bénet¹, V. Nassif², M.T. Fernandez-Diaz², J.M. Greneche³, J. Zhang¹ and V. Paul-Boncour¹

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

²Institut Laue-Langevin - CS 20156, 38042 Grenoble Cedex 9 - France

³Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283, Le Mans Cedex 9, 72085, France

AB_n (A = Rare-earth B = Transition metal) alloys have been extensively studied for their ability to store large amount of hydrogen under ambient pressure and temperature conditions. AB_n ($2 < n < 5$) intergrowth compounds, consisting of a stack of $[A_2B_4]$ and $[AB_5]$ units, are very interesting for their hydrogenation properties, as they are expected to combine the good capacity of AB_2 with the good reversibility of AB_5 systems. YNi_3 is an AB_3 intergrowth compound that crystallizes in a $PuNi_3$ structure type ($R\bar{3}m$ space group) with 2 Y and 3 Ni sites. This compound can absorb up to 1.6 wt% of hydrogen at 100 bar with two plateau pressure ($P_{eq1} = 0.029$ bar and $P_{eq2} = 3.3$ bar) [1,2] but it shows a bad reversibility due to a loss of crystallinity upon H desorption [1,3]. To improve the hydrogenation properties of YNi_3 , we have studied the influence of Fe for Ni substitution on its structural and hydrogenation properties. The $YNi_{3-x}Fe_x$ samples were synthesized by induction melting then annealed for one week at 950 °C. $Y_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{2.5}Fe_{0.5}$ was obtained by combining arc melting of the precursor and solid-state reaction to add Mg. The Rietveld analysis of X-ray diffraction patterns (XRD) show that all alloys crystallize in the $PuNi_3$ structure. The lattice parameter a increases linearly with iron content but a deviation of c is observed [4]. This suggests that the Fe has a preferential substitution on some Ni sites. Neutron diffraction experiments (NPD) and Mössbauer spectroscopy were performed to identify the Fe sites for low Fe content. Hydrogenation properties were studied using a Sievert-type experimental apparatus. The Pressure Composition Isotherm (PCI) at 25 °C for $x=0, 0.3, 0.5$ and 0.75 shows that Fe substitution decreases the second plateau pressure and improve the reversibility. The Mg for Y substitution in $Y_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{2.5}Fe_{0.5}$ yield an increase of the first plateau pressure and a sloppy second plateau for higher H content (Figure 1). The structure of the hydrides (deuterides) was investigated by X ray and neutron diffraction, showing interesting structural changes with a lowering of the crystal symmetry.

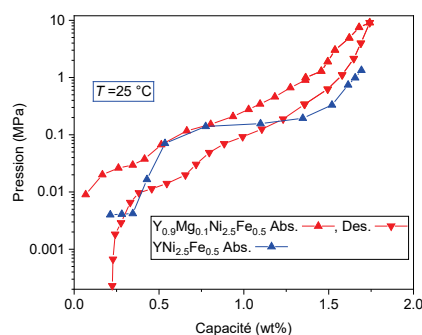


Figure1: Comparison of the isotherms of $YNi_{2.5}Fe_{0.5}$ and $Y_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{2.5}Fe_{0.5}$

References

- [1] K.H.J. Buschow, R.M. van Essen, Solid State Communications. 32 (1979) 1241
- [2] N. Madern, PhD Thesis of University Paris-East, 2018
- [3] J. Zhang, G. Zhou, G. Chen, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, and D. Sun, Acta Materialia, 2008, 56 5388-5394
- [4] R. J. Moskaitis et R. A. Butera, J. Appl. Phys., 1978, 49, 1443-1445

STO23 - Synthesis and characterization of a novel chemical hydride aluminum-based material for H₂ storage

Maxence VINCENT^{1*}, Raphaël JANOT^{2*}, Umit B. DEMIRCI^{1*}

¹ Institut Européen des Membranes, IEM- UMR 5635, Université de Montpellier, 34090 Montpellier, France

² Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), CNRS UMR7314, Université de Picardie Jules Verne, 15 Rue Baudelocque, 80039 Amiens, Cedex 1, France

*maxence.vincent@umontpellier.fr ; umit.demirci@umontpellier.fr

Ammonia alane (AlH₃NH₃, AA) is a chemical hydride that shows a significant gravimetric hydrogen storage capacity of 12.86 wt% H, positioning it as a promising candidate for solid hydrogen storage. Moreover, the predicted endothermicity of the two first dehydrogenation process of AA presents an attractive feature for reversible hydrogen storage applications [1]. Despite its potential, AA has been relatively unexplored due to its instability at temperatures above -80°C [2-3]. Only a few computational studies addressing its hydrogen storage properties and capabilities have been published [3-5]. This presentation aims to show the first detailed synthesis of AA and its characterization by MAS and MQ-MAS NMR spectroscopy, TGA-MS, DSC and GC analysis.

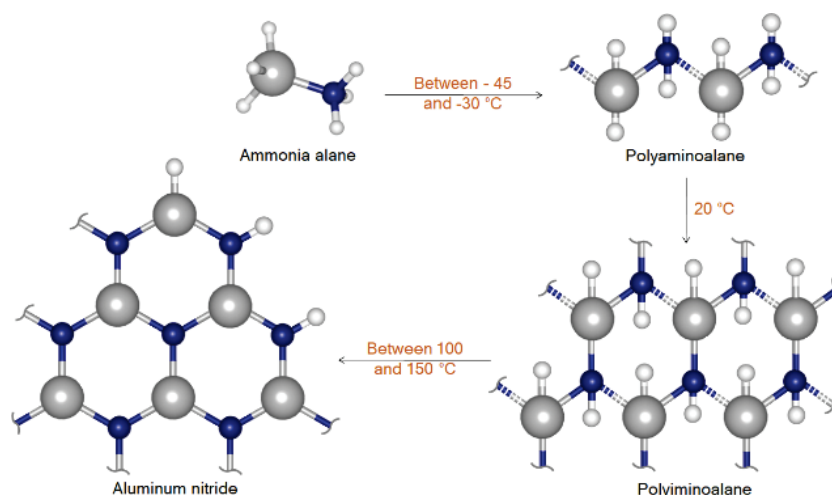


Figure 1 : Stepwise dehydrogenation of AA to aluminum nitride [2-3]. The Al, N and H atoms are shown by the grey, blue and white spheres, respectively.

Indeed, we were able to identify several environments within the compound by MQ-MAS ²⁷Al NMR spectroscopy. These environments varied depending on the heat treatment applied or the storage temperature of the compound. Drastic changes in the structure were observed when the sample was heated at 60°C, and this confirms Wiberg and Semenenko's works [2-3] (Fig.1). GC experiments showed a release of 9.8 wt% H₂ with heat treatment at 60 °C, without by-product below 300°C, as confirmed by TGA-MS analyzes. We propose to shed light on the prospects of AA as solid-state hydrogen storage material and to succeed in providing experimental data to support pre-existing published computational calculations.

This work has benefited from state aid managed by the National Research Agency under France 2030 with the reference "ANR-22-PEHY-0007".

[1] Grant DJ, Dixon DA. Thermodynamic properties of molecular borane phosphines, alane amines, and phosphine alanes and the [BH₄⁻][PH₄⁺], [AlH₄⁻][NH₄⁺], and [AlH₄⁻][PH₄⁺] salts for chemical hydrogen storage systems from ab initio electronic structure theory. *J Phys Chem A* 2005;109:10138-47. <https://doi.org/10.1021/jp054152y>

[2] Wiberg E, May A. Notizen: Über die umsetzung von aluminiumwasserstoff mit ammoniak und aminen. I. Versuche zur darstellung eines borazol-homologen "alazols" Al₃N₃H₆. *Z Naturforsch B* 1955;10:229-30. <https://doi.org/10.1515/znb-1955-0409>

[3] Semenenko KN, Bulychev B., Shevlyagina EA. Aluminium hydride. *Russ Chem Rev* 1966;35:649-58 <https://doi.org/10.1070/RC1966v035n09ABEH001513>

[4] Czrew M, Goldman AS, Krogh-Jespersen K. Addition of ammonia to AlH₃ and BH₃. Why does only aluminum form 2:1 adducts? *Inorg Chem* 2000;39:363-9. <https://doi.org/10.1021/ic990961i>

[5] Marsh CMB, Hamilton TP, Xie Y, Schaefer HF. Ammonia alane. *J Chem Phys* 1992;96:5310-7. <https://doi.org/10.1063/1.462716>.

STO24 - Rich-Magnesium Phases (Ternaries, Composites and LPSO) for Hydrogen Storage

Najib EL RHAZFOURI, Jean-louis Bobet et Etienne Gaudin

CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, F-33600 Pessac, France

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.

Magnesium is a promising candidate for hydrogen storage due to its ability to absorb hydrogen up to 7.6 wt%, combined with its lightweight, abundance, low cost, and safety. However, it suffers from slow sorption kinetics and requires high temperatures due to the stability of its hydrides. The exploration of magnesium-rich ternary phases, such as long-period stacking-ordered (LPSO) phases, could enhance these properties. These LPSO structures, characterized by the positioning of transition metals and rare earths in interstitial sites within a hexagonal magnesium lattice, present potential for improved hydrogen storage performance.

$\text{Nd}_4\text{Ni}_8\text{Mg}_{80}$ alloy is one of the structures studied to find Mg-rich phases that could be interesting for hydrogen storage. The as cast obtained is composed of two phases NdNiMg_{15} and NiMg_2 . An additional thermal treatment at 400°C for 7 days led to the transformation of the NdNiMg_{15} phase into $\text{Nd}_4\text{Ni}_8\text{Mg}_{80}$ which proves the fundamental role of the thermal treatment in the stabilisation of some phases. X-ray diffraction results showed that replacing **Nd** by **Gd** leads to the formation of an LPSO structure. This structure $\text{Gd}_4\text{Ni}_8\text{Mg}_{80}$ has interesting hydrogen storage properties at $T=300^\circ\text{C}$ and $P=20$ bar (Figure 01).

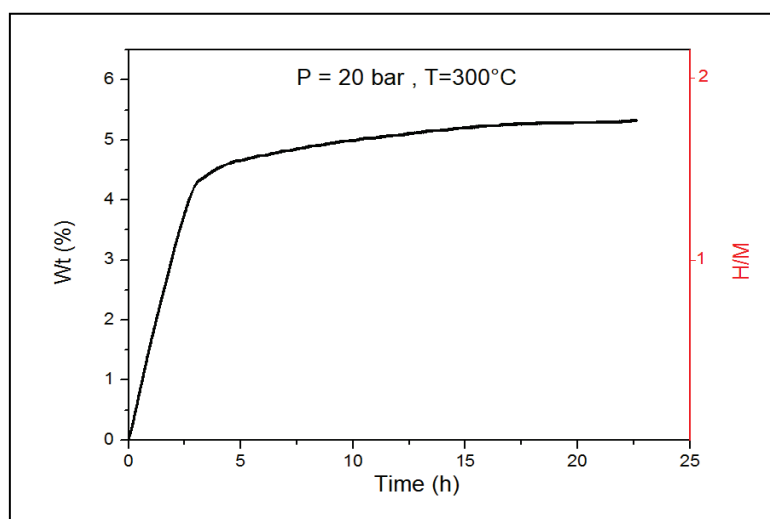


Figure 1 : Hydrogen absorption curve of $\text{Gd}_4\text{Ni}_8\text{Mg}_{80}$ alloy $T=300^\circ\text{C}$ and $P=20$ bar.

STO25 - Scoping Test: Catalytic Hydrogen Recombination at Low Temperature

Krenz, S.R., Reinecke, E.-A.

*IET-4, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425, Juelich, Germany,
sh.krenz@fz-juelich.de, e.-a.reinecke@fz-juelich.de*

One of the major safety concerns of hydrogen technologies is the formation of flammable hydrogen/air mixtures after a leakage [1]. Specifically considering the use of liquified (cryogenic) hydrogen, a leak could occur during storage or transportation. In congested areas, the installation of a catalytic recombiner is a suitable mitigation measure. Catalytic recombiners are designed to operate at high temperatures and pressures [2]. Therefore, the STACY project has identified the need for initial testing of the catalytic recombiner function at low temperatures and ambient pressures before installations can take place. The STACY (Towards Safe Storage and Transportation of Cryogenic Hydrogen) project is an international project with members from France, Japan, and Germany. As part of the STACY project, the first tests have been conducted with the REKO-1 facility [3] at Forschungszentrum Juelich, a national research lab in Germany. The scoping tests focused on the operational behavior of typical recombiner catalysts in a temperature range of 20 °C to -50 °C at different hydrogen concentrations from 0.5 vol.% to 4 vol.%. Two different test series were performed with the two metals typically used in catalytic recombiners: platinum and palladium. In the first series, the light-off concentration was determined at specific temperatures. For this purpose, the catalyst was exposed to a constant air flow with a specified temperature. The hydrogen fraction in the flow was step-wise increased until light-off occurred. The second test series was performed with the catalyst operating in a given hydrogen/air mixture at ambient temperature with continuous decreasing the inlet temperature. The experimental program provided insights into the catalytic behavior under conditions never explored before. This pre-normative research provides a basis for understanding the limitations to a catalytic recombiners performance at low temperatures.

Références:

- [1] R. Moradi and K. M. Groth, "Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 12254–12269, May **2019**
- [2] E. Bachellerie *et al.*, "Generic approach for designing and implementing a passive autocatalytic recombiner PAR-system in nuclear power plant containments," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 221, no. 1–3, pp. 151–165, Apr. **2003**
- [3] E.-A. Reinecke, I. M. Tragsdorf, and K. Gierling, "Studies on innovative hydrogen recombiners as safety devices in the containments of light water reactors," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 230, no. 1–3, pp. 49–59, May **2004**

STO26 - TiVCr-based High Entropy Alloys for solid-state hydrogen storage

**Léa Abou-Samra, Aude Bailly, Richard Haettel, Emmanuel Verloop,
Patricia de Rango, Laetitia Laversenne**

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

High entropy alloys (HEA) have recently emerged as a new class of materials that garnered interest for hydrogen storage applications due to their interesting sorption properties. Unlike conventional alloys, HEAs are composed of five or more chemical elements in proportions that might range from 5 at. % to 35 at. %. The resulting high mixing entropy promotes the formation of multi-element solid solution phases, usually exhibiting simple crystallographic structures (BCC, FCC or HCP). This unique feature enhances the HEAs' ability to absorb and desorb hydrogen and makes them promising candidates for hydrogen storage applications.

Our work targeted HEAs composed of Ti, V, Cr, Mn and/or Fe. These alloys were already shown to be promising in terms of hydrogen sorption properties under reasonable pressure and temperature conditions [MAR23]. However, the compositions studied then exhibited a mixing of several phases of different crystallographic structures, preventing to study the structural effects on the alloys' properties. The aim of our work was therefore to explore other chemical compositions in order to possibly i) synthesize single-phase alloys and ii) tune the equilibrium pressures at ambient temperature. The present contribution focuses on three alloys, namely $Ti_{25}V_{35}Cr_{32}Mn_8$, $Ti_{25}V_{35}Cr_{34}Fe_6$ and $Ti_{23}V_{37}Cr_{30}Mn_5Fe_5$. The complementarity of X-ray and neutron diffraction, coupled to fine MEB-EDX analyses, sheds light on the subtle differences that exist at the micrometric scale, in terms of crystallographic structure and chemical composition. These investigations were complemented by pressure-composition isotherms, measured by the Sievert's volumetric method, confirming the great interest of these alloys for potential applications, with equilibrium pressures above 1.5 bar at 298 K.

[MAR23] Kyla Marcus, Alliages multi-élémentaires comme matériaux innovants pour le stockage solide de l'hydrogène, thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2023.

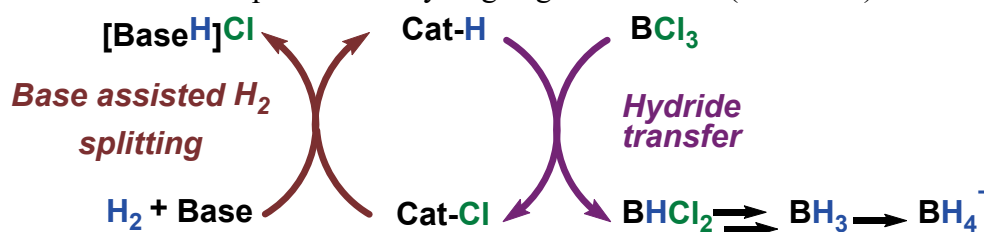
STO27 - Synthesis of hydroboranes and borohydrides by hydrogenolysis for hydrogen storage

Lilian Hoareau, Guilhem Zwart, Alexis Mifleur, Thibault Cantat

Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif-sur-Yvette, France

An alternative to the current industrial hydrogen storage methods is to store H₂ in solid materials (adsorbents, interstitial hydrides, etc...). The benefits of solid materials are the stability to atmospheric conditions and a high hydrogen storage capacity. Among the different materials considered for hydrogen storage, boron hydrides, such as hydroboranes and borohydrides, are reaching volumetric and gravimetric densities in the highest values known to date (144 g_{H2}/L and 19.5 wt% at 25 °C and 1 bar for NH₃·BH₃).^[1, 2]

However, boron hydride compounds are currently synthesized without H₂ gas through the Schlesinger and Bayer processes, which have low atom economy and energy efficiency. These syntheses need high temperatures, the use of metallic sodium and generate by-products, which are difficult to recycle.^[3, 4] Instead, we aim to develop a greener alternative to the boron hydride syntheses by performing the catalytic hydrodechlorination of BCl₃ in the presence of hydrogen gas and a base (Scheme 1).^[5, 6]



Testing different homogeneous hydrogenation catalysts with H₂, a base and BCl₃ demonstrated a similar activity. Surprisingly, mixing BCl₃ and a base enables the formation of boron hydrides in low yields. Screening several bases revealed the high activity of DIPEA as a hydrogen donor for the hydrodechlorination of BCl₃. Preliminary mechanistic studies suggest a hydrogen abstraction mechanism generating [HDIPEA]BCl₄ as a by-product.

[1] C.A. Castilla-Martinez, R. Moury, S. Ould-Amara, U.B. Demirci, *Energies*, **2021**, *14*, 7003

[2] D.J. Heldebrant, A. Karkamkar, J.C. Linehan, T. Autrey, *Energy Environ. Sci.*, **2008**, *1*, 156–160

[3] US3259474

[4] H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 205–209

[5] C. Reller, F. Mertens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 11731–11735

[6] G. Zwart, A. Mifleur, G. Durin, E. Nicolas, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-4v6jb-v3



Fédération de recherche Hydrogène

**RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION
PACEEP**

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

**REUNION PLENIERES de la Grande Motte,
7-11 octobre 2024**

PACEEP 1 : Electrolyse AEM: premières expériences et modélisations réalisées au CEA

SERRE Guillaume¹, Fouda-Onana Frédéric¹, Panda Ronit¹, Bultel Yann²

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten DEHT, 38000, Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, Grenoble INP, LEPMI-UMR CNRS, 38000 Grenoble, France

L'électrolyse à membrane échangeuse d'anions (AEM) est une méthode de production d'hydrogène basse température qui cumulent les avantages de l'électrolyse PEM et de l'électrolyse alcaline mais nécessite des travaux de recherche avant un déploiement industriel.

Des travaux de recherche récemment réalisés au CEA aussi bien sur le plan expérimental qu'en terme de modélisation sont présentés ici.

Un premier modèle de performances d'électrolyseur AEM a été développé et validé au CEA dans le cadre de la thèse de Ronit Panda. Il repose sur le couplage de la modélisation de l'écoulement diphasique (approche milieu poreux avec Darcy) et de la réponse électrochimique incluant l'effet de la concentration en ion hydroxyde. Il a été inspiré en partie à partir de la littérature [1] et validé avec des données de la littérature [1] et d'autres obtenues au CEA. Les propriétés de transport fluide requises par le modèle de Darcy ont été obtenues grâce à des simulations effectuées avec le logiciel commercial GeoDict sur des images 3D des milieux poreux. Les paramètres électrochimiques ont été calibrés avec les caractérisations électrochimiques classiques (courbe de polarisation, spectro d'impédance). Le modèle global a été implémenté dans un code initialement dédié aux piles PEM et modifié pour cette application.

Des essais de dégradation sur une centaine d'heures ont été réalisées au CEA sur une petite cellule d'électrolyse AEM. L'essai a consisté à suivre la dérive du courant à potentiel constant pendant 10 phases de 10h entrecoupées de caractérisations électrochimiques. Cela a permis de quantifier l'importance relative des dégradations réversibles et irréversibles. Les dégradations irréversibles ont été classées et étudiées par famille : diminution de la surface active, augmentation des pertes Ohmiques et dégradation du transport fluide. Les 2 premiers types de dégradation ont été modélisés simplement par des relations algébriques calibrées sur des mesures électrochimiques. Les dégradations de transport ont fait l'objet d'un développement plus ambitieux qui repose en partie sur des hypothèses en l'absence de données post-mortel. Cela a permis de construire un modèle décrivant l'évolution au cours du temps de l'angle de contact des couches poreuses de la cellule. Cette variation irréversible de l'angle de contact traduit une réduction de la capacité de la cellule à évacuer rapidement les bulles d'oxygène ce qui a pour conséquence une dégradation réversible : un temps de séjour du gaz plus important dans l'électrode ce qui est cohérent avec une augmentation constatée des pertes réversibles au cours du vieillissement.

L'exposé vise à présenter une synthèse des principales conclusions tirées de ces travaux sur la modélisation des performances et des dégradations en soulignant les questions en suspens.

[1] J. Liu *et al.* (2021, May 19). Elucidating the Role of Hydroxide Electrolyte on Anion-Exchange-Membrane Water Electrolyzer Performance. *Journal of The Electrochemical Society* **2021** 168, 5.

PACEEP 2 : Reversible and irreversible degradations on PEMFC stack working in marine air conditions

BRIAND Axel^{1,2}, AUVITY Bruno¹, Marie Lamard², Clément Retière², Sébastien Rosini³

¹ LTeN (CNRS UMR 6607), Polytech Nantes, Nantes Université, Nantes, France

² CEA, CEA Pays de la Loire, Bouguenais, France

³ Univ Grenoble Alpes, CEA, LITEN, Grenoble, France

The decarbonization of maritime transport is a major challenge as this sector accounted for 2.89% of Green House Gas emissions worldwide in 2018. In this context, using hydrogen produced from renewable energy coupled to Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) are good candidates from a technical, economic and environmental point of view.

However, the marine air injected into PEMFC's cathode contains pollutants, in particular sea salt aerosols which are mainly composed of sodium chloride (NaCl). These contaminants can affect their durability, as demonstrated by several studies that have highlighted strong performance losses induced by NaCl mist [1,2]. Nevertheless, in all these studies, the NaCl concentration was at least two orders of magnitude higher than that of the marine environment (20-60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). In this context, it is essential to verify whether NaCl-induced degradation is still significant at a concentration closer to that of marine air.

In the present communication, a long time pollution test (> 600 h) with a concentration close to marine environment (120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) on a five-cells stack will be shown. Presented results will reveal a key mechanism for reversible performance loss that can actually lead to the complete shutdown of a cell. However, the contamination does not induce significant irreversible performance losses as the restarts of the stack allow to retrieve performance almost unaltered. Underlying reversible and potentially irreversible mechanisms will be discussed in the oral communication.

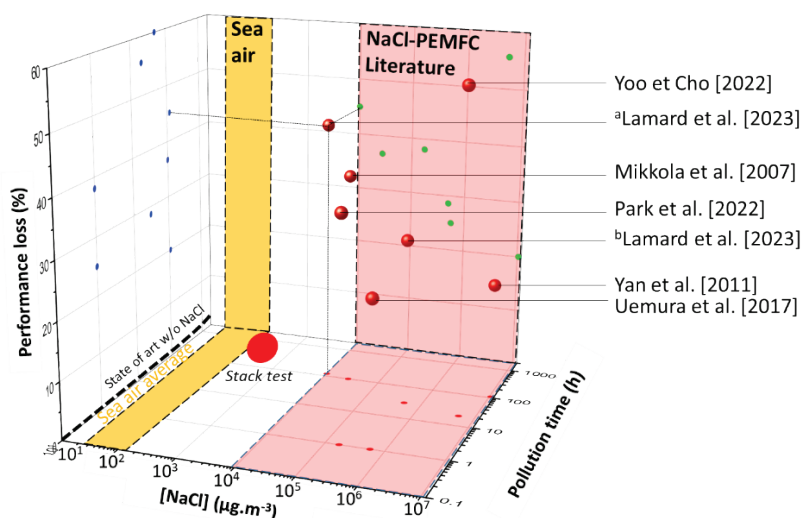


Figure 3. Literature data on performance losses as a function of NaCl concentration and pollution time

- [1] Lamard M, Auvity B, Buttin P, Rosini S, Retière C. Impact of NaCl Spray on the Durability of PEMFC Single Cells and Stacks in Marine Environment. *J Electrochem Soc* 2023;170:024504.
- [2] Mikkola MS, Rockward T, Uribe FA, Pivovar BS. The Effect of NaCl in the Cathode Air Stream on PEMFC Performance. *Fuel Cells* 2007;7:153–8.
- [3] Park, S.; Shorova, D.; Kim, H. Effect of Operating Cell Voltage on the NaCl Poisoning Mechanism in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J. Power Sources* 2022, 538, 231590.
- [4] Uemura, S.; Yamazaki, M.; Yoshida, T.; Jao, T.-C.; Hirai, S. Performance Degradation of PEMFC by Sea Salt Aerosol Contamination. *ECS Trans.* 2017, 80 (8), 651
- [5] Yoo, H. J.; Cho, G. Y. Effects of Humidification with NaCl Solution Mist on Electrochemical Characteristics of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Sustainability* 2022, 14 (23), 16242.
- [6] Yan, W.-M.; Chu, H.-S.; Liu, Y.-L.; Chen, F.; Jang, J.-H. Effects of Chlorides on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Int. J. Hydrog. Energy* 2011, 36 (9), 5435–5441.

PACEEP 3 : Etude expérimentale des effets des conditions opératoires sur les performances et la stabilité d'une pile à combustible PEM alimentée en air sec analysée avec une cellule segmentée

D. Mohamed^{1,2}, J.-P. Poirot-Crouvezier¹, S. Didierjean²

¹*Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, 38000 Grenoble, France*

²*LEMETA, CNRS, Université de Lorraine, 54000 Nancy, France*

Afin de répondre aux exigences accrues en matière d'efficacité et de compacité du système pile à combustible pour les applications en véhicules lourds, la pile à combustible (de type PEMFC) est amenée à fonctionner dans des conditions de faible humidité et de haute température afin diminuer les coûts et le volume liés à l'utilisation d'humidificateurs et aux échangeurs de chaleurs. Ainsi, cette étude propose d'analyser comment les conditions opératoires impactent les performances et la stabilité de la pile à combustible lorsque la pile est alimentée en air sec.

La Toyota Mirai 1 illustre parfaitement l'utilisation d'une pile à combustible dans un contexte automobile, sans système d'humidification de l'air. Cependant, ce résultat est obtenu grâce à un important travail sur la conception de l'assemblage de la pile à combustible et une température de fonctionnement plus basse que celle généralement visée pour des applications à forte puissance [1]. Dans la littérature, on peut trouver des études qui se concentrent sur ces problématiques, comme celle de Y. Shao et al. [2] qui examine la durabilité lors de cycles de fonctionnement à faible humidité (7.5%) et à haute température (99°C). Cependant, il y a peu d'études publiées sur le fonctionnement avec de l'air sec, et celles qui l'abordent, comme celle de K. Subin et P. K. Jithesh [3], se concentrent sur des analyses à basse température.

Dans notre étude, nous avons sélectionné des conditions de fonctionnement représentatives d'une application à forte puissance. A partir de ces conditions de référence, nous avons fait varier certaines conditions opératoires, telles que la pression, la stœchiométrie de l'air et la température, afin d'analyser les performances et la stabilité du fonctionnement de la pile à combustible lorsqu'elle est alimentée en air sec. Cette étude expérimentale est menée à l'aide d'une cellule segmentée, ce qui permet d'étudier localement l'évolution de la distribution des courants locaux et de réaliser des caractérisations électrochimiques locales telles que des spectroscopies d'impédance.

Les expériences menées ont démontré qu'il est possible d'assurer un fonctionnement stable de la pile lorsqu'elle est alimentée en air sec, en ajustant certaines conditions opératoires. Par exemple, une augmentation de la pression est favorable à la saturation en humidité des gaz par l'eau produite à l'intérieur de la pile. De même, une réduction de la stœchiométrie de l'air peut également faciliter le fonctionnement à sec en diminuant l'assèchement de la membrane. En outre, une augmentation de l'humidité relative et de la stœchiométrie de l'hydrogène permet également d'améliorer l'hydratation de la membrane par l'anode, ce qui favorise le fonctionnement avec de l'air sec.

[1] N. Konno, S. Mizuno, H. Nakaji, et Y. Ishikawa, « Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack », *SAE Int. J. Altern. Powertrains*, **2015**, doi: 10.4271/2015-01-1175.

[2] Y. Shao et al., « Water management issues during load cycling under high temperature and low humidity conditions relevant for heavy-duty applications of PEMFC », *eTransportation*, **2023**.

[3] K. Subin et P. K. Jithesh, « Experimental study on self-humidified operation in PEM fuel cells », *Sustain. Energy Technol. Assess.*, **2018**, doi: 10.1016/j.seta.2018.03.004.

PACEEP 4 : Performance and degradation mechanisms of PEMFC membranes and catalysts at 95°C

ETIENNE Guillaume, OUHAMMI Aouatef, Jérôme DILLET, Assma El KADDOURI, Julia MAINKA, Olivier LOTTIN

Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France

Increasing the operating temperature of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) is an important step in accelerating their large-scale deployment, especially in heavy-duty transport. Higher temperature is expected to improve the reaction rates and, mostly, makes it possible to use smaller heat exchangers. However, higher materials degradation rates are also expected and water management issues may be more pronounced¹. For these reasons, it is necessary to study the impact of elevated temperature on the performance and durability of PEMFC membrane electrode assemblies (MEA).

Performances of different MEA were tested by varying temperature, relative humidity, gas stoichiometry and absolute pressure. Commercial MEA were compared to homemade hot pressed MEA, as well as MEA made by academic partners. In all cases, higher performances were observed with increasing pressure (1 to 3 bar), relative humidity (between 15 and 50% at 95°C) and stoichiometry (S_{air} between 2 and 3 at 3 bar). However, polarization curves demonstrated lower performances when increasing the temperature in the cell configuration with parallel channels (figure 1, left).

The durability of these MEA was tested at 95°C, 50% RH and H_2/air stoichiometry of 1.25/3. An accelerated stress test (AST) was applied for 14 days with characterization steps every 24h. The AST consisted in the application of multiple stress factors such as load and humidity cycling and OCV hold². The ionomer membranes showed no increase in gas permeability throughout the test period, while the active layers underwent significant degradation of their electrochemical surface area (ECSA), as expected to a much higher extent at the cathode than at the anode (figure 1, right). Several additional tests are underway with various temperatures and RH to estimate the impact of these parameters. Several AST will also be applied to other MEA based on different membrane types, such as sPEEK and PFSA.

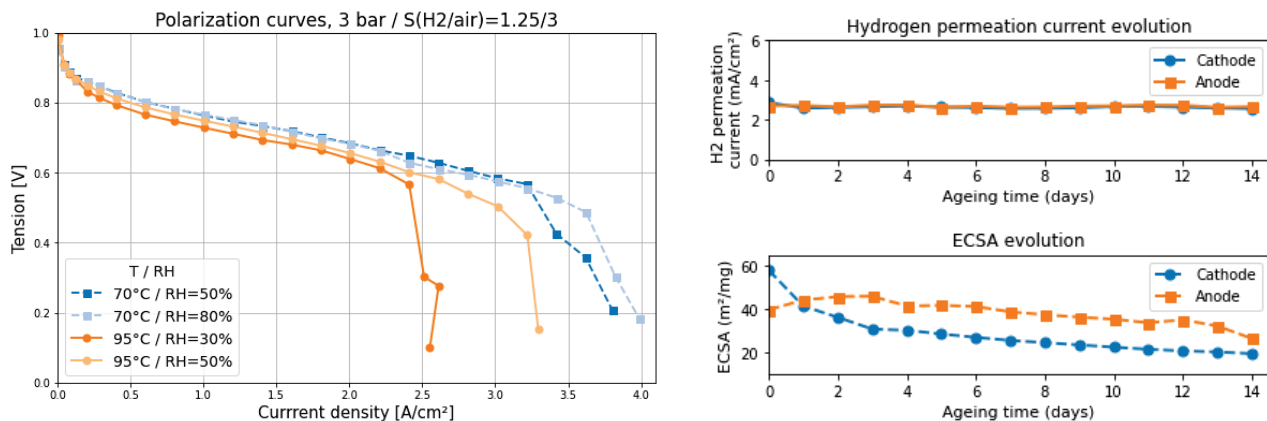


Figure 4: polarization curves of commercial MEA at different RH and temperature (left); hydrogen permeation current and ECSA evolution during AST on commercial MEA (right)

(1) Zhang, C.; Zhou, W.; Zhang, L.; Chan, S. H.; Wang, Y. An Experimental Study on Anode Water Management in High Temperature PEM Fuel Cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40* (13), 4666–4672.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.037>.

(2) Daoudi, M. Performances et durabilité des membranes alternatives aux membranes PFSA. phdthesis, Université de Lorraine, 2023. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04099734> (accessed 2024-05-21).

PACEEP 5 : Paradigm Shift of Platinum Oxidation Below Fuel Cell Open-Circuit Voltage

Raphaël Chattot¹, Carlos A. Campos-Roldán¹, Amir Gasmi¹, Morgane Stodel², Isaac Martens³, Jean-Sébastien Filhol¹, Pierre-Yves Blanchard¹, Sara Cavaliere¹, Deborah Jones, Jakub Drnec¹

¹ ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier Cedex 5, France

² CIRIMAT, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse INP, CNRS, Université de Toulouse, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9 - France

³ ESRF, The European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs, CS40220, 38043 Grenoble Cedex 9, France

The long-term stability of Pt catalysts is critical to the reliability of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) ¹, and receives constant attention. However, the current knowledge of Pt oxidation is mostly restricted to unrealistic PEMFC cathode environment or operation, which questions its practical relevance. Herein, Pt oxidation is investigated directly in a PEMFC by means of stroboscopic *operando* high energy X-ray scattering. The onset potential for Pt surface atoms extraction through the place-exchange mechanism is observed far below the previously reported value, and most importantly, below the open-circuit potential of PEMFC cathode. Such early oxidation is shown to impact PEMFC performance and its role on Pt transient dissolution is verified by electrochemical on-line inductively coupled plasma mass spectrometry measurements above ambient temperature. By further demonstrating and resolving the limitations of currently employed accelerated stress test protocols in the light of place-exchange time constants, this new paradigm of Pt oxidation paves the way to new mitigation strategies against PEMFC degradation ².

1. Borup, R. L. *et al.* Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability. *Curr. Opin. Electrochem.* **21**, 192–200 (2020).

2. Campos-Roldán, C. A. *et al.* Paradigm shift of platinum oxidation below fuel cell open-circuit voltage. Under Review (2023) doi:<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3366519/v1>.

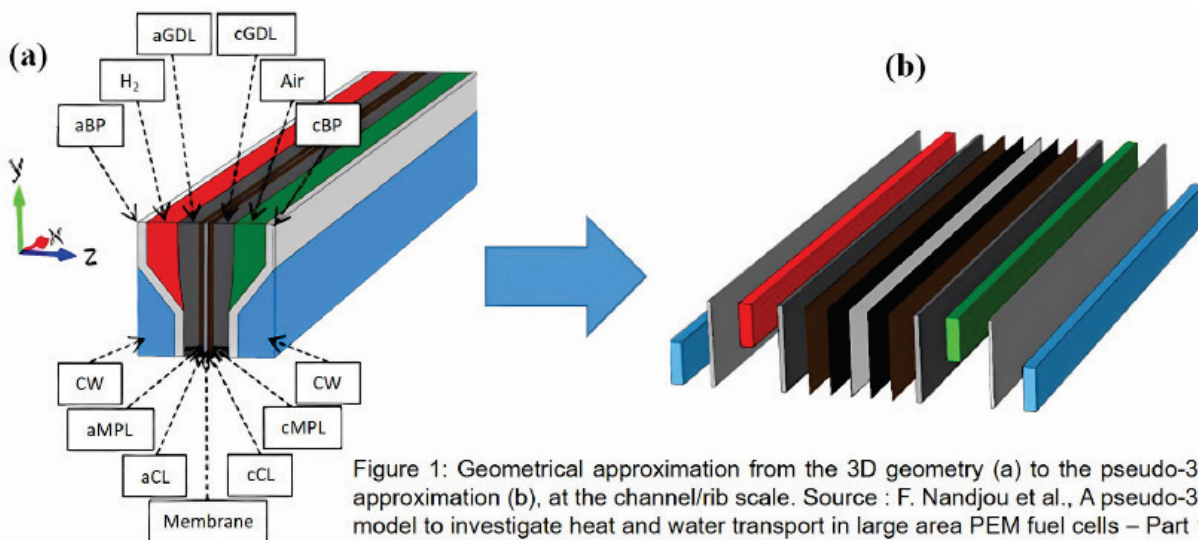
PACEEP 6 : Méthodologie avancée pour la simulation des conditions de fonctionnement locales dans les piles à combustible, basée sur un modèle pseudo-3D moyenné spatialement

Marine Cornet¹, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier¹, Pascal Schott¹, Sébastien Kawka¹,
Arnaud Morin¹, and Yann Bultel²

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten DEHT, 38000, Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI 380000 Grenoble, France

Les piles à combustible sont limitées aujourd’hui en performance et durée de vie. Les hétérogénéités de fonctionnement à l’échelle de la cellule contribuent à la fois à une performance sous optimale ainsi qu’à une dégradation locale différenciée. Il apparait donc essentiel de comprendre ces hétérogénéités et de pouvoir tester une large gamme de conditions de fonctionnement. Pour éviter les contraintes des essais expérimentaux, les simulations numériques semblent être l’option la plus viable. Il est donc nécessaire de disposer de modèles à l’échelle de la cellule qui soient à la fois rapides et précis. Cette étude présente un nouveau modèle pseudo-3D (P3D) multi-physique, monophasique, non-isotherme et moyenné spatialement d’une cellule de taille normale (MEA et plaques bipolaires avec refroidissement), basé sur un modèle P3D original [1]. Ce modèle prend en compte le liquide de refroidissement pour voir son influence sur la température et les distributions d’eau dans la cellule. Un point notable de l’étude, d’un point de vue méthodologique, est l’étalonnage du modèle avec la réponse électrochimique d’une petite cellule (1,8 cm²), appelée cellule différentielle, émulant les conditions de fonctionnement locales d’une grande cellule. Cette méthode est plus facile à mettre en œuvre que l’essai de grandes cellules individuelles ou de piles, et permet de saisir les variations des paramètres locaux qui ne peuvent pas être mesurées sur une grande surface de cellule ou de pile. Ce nouveau modèle P3D moyenné spatialement est validé par une comparaison avec le modèle P3D précédent. Ensuite, des simulations sont effectuées pour étudier l’impact du gradient de température du liquide de refroidissement et de la température de sortie du liquide de refroidissement.



[1] F. Nandjou, J.-P. Poirot-Crouvezier, M. Chandresis, and Y. Bultel, Int. J. Hydrog. Energy, 41, 15545–15561 (2016).

PACEEP 7 : Analyse post-mortem de l'impact des harmoniques de courant hautes fréquences sur le vieillissement d'une PEMFC-HT.

Morgane Stodel¹, Marion Pons¹, Thomas Jarry², Amine Jaafar², Christophe Turpin², Fabien Lacressonniere², Raphaël Chattot³, Pascal Lenormand¹, Christophe Tenailleau¹

¹ CIRIMAT, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse INP, CNRS, Université de Toulouse, 31062 Toulouse cedex 9, France

² LAPLACE, Toulouse INP, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, CNRS, Université de Toulouse, 31071 Toulouse cedex 4, France

³ ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier cedex 5, France

Il est essentiel de comprendre la durabilité des piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) pour garantir leur viabilité à long terme dans les applications énergétiques, assurant ainsi une performance fiable et un impact environnemental minimal. Les convertisseurs statiques jouent un rôle crucial dans le système des PEMFC. Ces dispositifs électroniques convertissent l'énergie électrique produite par les PEMFC en une forme utilisable pour diverses applications. En plus de leur fonction principale, ils génèrent des harmoniques de courant à haute ou basse fréquence. Il est donc important de comprendre et de connaître l'impact de ces harmoniques sur les mécanismes de dégradation de la pile. Plusieurs études ont montré que les ondulations de courant à basses fréquences (<100 Hz) influencent davantage la dégradation à long terme de la pile que celles à hautes fréquences (>100 Hz) [1-5].

Des études menées par le Laplace ont examiné l'impact des harmoniques de courant hautes fréquences sur les performances d'une pile PEMFC fonctionnant à haute température (PEMF-HT) [6,7]. Deux profils de vieillissement ont été appliqués en parallèle pendant 2600 h à une température de 160°C : un premier sans harmonique de courant, c'est-à-dire en appliquant un courant constant à 0,2 A/cm² et le deuxième en appliquant des variations de courant triangulaires de 20 kHz ayant une amplitude de 20% (pic à pic) de la valeur moyenne de la densité de courant (0,2 A/cm²) [6].

L'objectif est d'étudier l'influence des harmoniques de courant hautes fréquences sur le vieillissement des matériaux constituant l'Assemblage Membrane/Electrodes (AME). Pour ce faire, trois AME de PEMFC-HT ont été récupérés : un avant vieillissement et deux après vieillissement (l'un soumis aux ondulations de courant hautes fréquences et l'autre au courant constant). Chaque AME a été découpé au scalpel en échantillons d'environ 1 cm², afin de séparer les différentes couches et de les caractériser. Des caractérisations structurales et micro-structurales (DRX, MEB, MET etc) et des analyses chimiques (Spectroscopies IR et Raman, RMN ¹H et ³¹P, mouillabilité) ont été réalisées pour identifier les mécanismes de dégradation de l'ensemble des couches.

Ces travaux sont soutenus et financés par l'IRT Saint-Exupéry (projet HeMoWHy) et par la région Occitanie via le pôle de recherche et d'innovation sur l'hydrogène en Occitanie (RHyO).

[1] M. Uno, K. Tanaka, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 9884.

[2] J.-H. Kim, M.-H. Jang, J.-S. Choe, D.-Y. Kim, Y.-S. Tak, B.-H. Cho, *Journal of Power Electronics* **2011**, 11, 82.

[3] Y. Zhan, Y. Guo, J. Zhu, B. Liang, B. Yang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44, 31352.

[4] B. Wahdame, L. Girardot, D. Hissel, F. Harel, X. Francois, D. Candusso, M. C. Pera, L. Dumercy, *2008 IEEE International Symposium on Industrial Electronics* **2008**, 1495.

[5] J. Kim, M. Jang, B. Cho, Y. Tak, *2011 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition* **2011**, 3336.

[6] T. Jarry, A. Jaafar, C. Turpin, F. Lacressonniere, E. Bru, O. Rallieres, M. Scohy, *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, 48, 20734.

[7] T. Jarry, Dimensionnement optimal d'un système hybride direct pile à combustible PEM Haute Température (PEM-HT) - batterie et impact d'un tel système sur les interactions avec le convertisseur de puissance associé, INPT, **2022**.

PACEEP 8 : Estimation *in-situ* de la résistance thermique de la GDL dans les PEMFCs

V. Leduc¹, G. Sdanghi¹, R. Bligny², J. Dillet¹, S. Didierjean¹, G. Maranzana¹

¹LEMETA, Univ. de Lorraine, CNRS, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

²Air Liquide, 78350 Les Loges-en-Josas, France

La résistance thermique de la GDL entre l'AME et les plaques bipolaires (PB), incluant les résistances thermiques de contact est un paramètre important des modèles de transferts parce qu'il détermine quelle proportion de l'eau produite est évacuée sous forme vapeur et donc influence au premier ordre la saturation en eau liquide des électrodes. Dans les conditions 'tout saturé', le gradient de température entre les électrodes et les PB produit un gradient de pression de vapeur saturante qui est le moteur du flux de diffusion d'eau sous forme vapeur.

Il est possible de mesurer la conductivité thermique intrinsèque des GDL de façon *ex-situ*, mais la résistance de contact entre la GDL et la PB est inconnue et compte tenu du caractère multidimensionnel des transferts à l'échelle dent/canal, il est nécessaire de mettre en œuvre un modèle multidimensionnel pour connaître la résistance thermique. On comprend tout l'intérêt d'une méthode d'estimation *in-situ* prenant en compte la résistance de contact et le caractère multidimensionnel des transferts thermiques. Pour réaliser cette mesure, une approche consiste à équiper une cellule de capteurs de flux de chaleur et de capteurs de température de l'AME¹. Cependant cette technique est difficile à réaliser et pas complètement non-intrusive. Nous proposons ici une méthode sans capteurs de température interne ni fluxmètre basée sur un simple bilan d'eau. Le principe consiste à imposer un gradient de température entre les plaques anodiques et cathodique et à mesurer en sortie le flux d'eau évacué du côté chaud. Aux faibles densités de courant, la température de l'AME est inférieure à la température de la plaque chaude et le flux d'eau est dirigé de la plaque vers l'AME. Aux fortes densités de courant, la température de l'AME est plus élevée que la température de la plaque chaude et le flux d'eau est dirigé de l'AME vers la plaque. Il convient de déterminer la densité de courant pour laquelle le flux d'eau échangé entre l'AME et la plaque s'annule : pour cette densité de courant la température de l'AME est égale à la température de la plaque chaude. Connaissant le gradient de température entre AME et PB côté froid et le flux de chaleur échangé (tout est évacué du côté froid), nous pouvons ainsi en déduire la résistance thermique de la GDL incluant le contact thermique. Les valeurs estimées de conductivité thermique effective sont cohérentes avec les données de littérature, et sont contenues dans l'intervalle 0.15-0.19 W m⁻¹ K^{-1 2-5}.

1. Thomas, A., Maranzana, G., Didierjean, S., Dillet, J. & Lottin, O. Measurements of Electrode Temperatures, Heat and Water Fluxes in PEMFCs: Conclusions about Transfer Mechanisms. *J. Electrochem. Soc.* **160**, F191–F204 (2013).

2. Vie, P. J. S. & Kjelstrup, S. Thermal conductivities from temperature profiles in the polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta* **49**, 1069–1077 (2004).

3. Bock, R. *et al.* Measuring the thermal conductivity of membrane and porous transport layer in proton and anion exchange membrane water electrolyzers for temperature distribution modeling. *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 1236–1254 (2020).

4. Nitta, I., Himanen, O. & Mikkola, M. Thermal Conductivity and Contact Resistance of Compressed Gas Diffusion Layer of PEM Fuel Cell. *Fuel Cells* **8**, 111–119 (2008).

5. Wang, S., Wang, J. & Zhu, Y. Measurements of bulk and contact thermal resistances of PEMFC gas diffusion and microporous layers. *J. Power Sources* **575**, 233179 (2023).

PACEEP 9 : Membrane electrode assembly for PEMFCs operating at 95°C and above for heavy duty applications

A. Morin, C. Nayoze-Coyne, A. Fabulet, C. Marty, T. Cavoue, T. Donnier-Marechal, P. Toudret, F. Micoud, L. Guetaz, M. Sangare

Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT, 38000 Grenoble, France

Heavy-duty applications require several hundred kW of electrical power output with a similar amount of heat dissipation. While this heat can be easily handled by an internal combustion engine, which can operate up to 110°C, it requires a very large and heavy heat exchanger with current proton exchange membrane fuel cells, which have a nominal operating temperature of around 80°C. The ability to operate a fuel cell stack, and therefore a membrane electrode assembly (MEA), at a higher temperature close to 95°C and up to 110°C, would therefore advance the commercialization of fuel cell trucks.

The French national project called PEMFC95, involving several CNRS and CEA laboratories and funded under the H2 research program of the France 2030 investment plan, aims to develop a long-life PEMFC operating at 95°C and designed for heavy-duty applications by integrating robust, efficient and original anode and the cathode catalysts, and membranes [1]. As part of this project, the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) is in particular in charge of the design of the MEA integrating these new materials and is involved in their testing.

In order to improve the performance in harsh conditions, the anode and cathode composition, and especially the ionomer type and its content have been adjusted. Performance tests were also carried out up to 105°C in a 100cm² single cell with a state of the art flow field design under conditions representative of the application. Accelerated stress tests were also performed in a small 1.8cm² differential cell at 95°C to assess the stability of the catalysts at this temperature compared to the nominal one of 80°C.

PEMFC95 project funded by France's "Programme d'Investissements d'Avenir" operated by the French National Research Agency (grant ANR-22-PEHY-0005)

[1] <https://www.pepr-hydrogene.fr/projets/pemfc95/>

PACEEP 10 : PEMTASTIC: Robust MEA derived from model-based understanding of durability limitations for heavy-duty applications

M. Robert¹, A. Morin¹, J. Pauchet¹, J. Mitzel², P. Gazdzicki²

¹ *Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT, 38000 Grenoble, France*

² *German Aerospace Center (DLR), Institute of Engineering Thermodynamics, Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart, Germany*

The R&D project PEMTASTIC [1] aims to meet the key technical challenges of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) to increase durability of membrane-electrode assemblies (MEAs) in heavy-duty (HD) applications. These challenges are addressed through a combination of model-based design and the development of a durable catalyst coated membrane (CCM) using innovative materials tailored for HD operation at high temperature (105°C) and in dry conditions.

The new materials developed in PEMTASTIC is primarily focused on the corrosion resistance of mesoporous carbon supports, on prototype ionomers and membranes dedicated to HD operation, as well as on a novel deposition technique for catalyst particles. Three generations of materials and resulting MEAs will be developed, tested in fuel cells under HD or stressor conditions, and analyzed at post-mortem stage thanks to electrochemical and physical-chemical characterizations. The data generated will be used to parametrize the developed models – at the micro- and mesoscale, at the 1D and 2D cell levels –, which will allow to capture the impact of material parameters on performance and durability and thus continuously improve the critical materials of the MEA (i.e. the cathode catalyst layer and the membrane).

HD truck mission profiles have been first analyzed to define representative fuel cell testing protocols and stressors for the evaluation of performance and durability of developed materials at the single cell and short stack levels. Identifying the most relevant stressors for HD applications is indeed crucial in order to elaborate specific accelerated stress tests (ASTs) and gain further insight into the major MEA degradation mechanisms that occur during HD operation. Due to the large amount of time for durability and stressor testing, test capacity have to be shared between partners, which requires the reproducibility of performances at the begin-of-test (BoT) and at the end-of-test (EoT). First test results demonstrate that the use of potential-controlled-differential cells and elevated gas stoichiometry permitted to obtain a satisfactory reproducibility of performances after running HD load cycles for several hundreds of hours.

The PEMTASTIC project (GA number: 10110143) is supported by the Clean Hydrogen Partnership and its members Hydrogen Europe and Hydrogen Europe Research.

[1] <https://pemtastic-project.eu/>

PACEEP 11 : Investigation of Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) Issued from Biomass Resources

Issam Nciri¹, Karine Vigier¹, Christophe Coutanceau^{1,2}, Claude Lamy^{2,3}

¹IC2MP, UMR 7285, CNRS - Université de Poitiers, Poitiers, France ;

²French Research Network on Hydrogen (FRH2), FR 2044, CNRS, France.

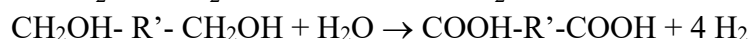
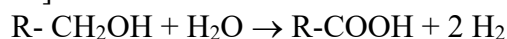
³ICGM, UMR 5253, CNRS - Université de Montpellier, Montpellier, France

Issam.nciri@univ-poitiers.fr

The use of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) is a promising way of simplification of hydrogen storage and transport. The handling of a liquid instead of hydrogen gas presents a similar level of complexity to that of hydrocarbons already in use worldwide, with the advantage of hydrogen as sustainable energy vector. Hydrogen storage and transport using LOHCs are based on two-step cycles, such as (i) loading/storage of hydrogen by catalytic hydrogenation of H₂-lean compounds and (ii) unloading/releasing hydrogen by dehydrogenating the resulting H₂-rich liquids.

Most of LOHCs considered have hydrogen capacities around 6 wt% if the hydrogenation – dehydrogenation reaction is complete. However, the liquids usually considered such as toluene, ethylcarbazole, phenylcarbazole, 2-(N-methylbenzylpyridine) or dibenzyltoluene are produced from fossil sources and present a toxicity which can make their transport and long-term storage hazardous. Also, the renewal of LOHC partly lost in the hydrogenation/dehydrogenation process decreases the sustainability of the process.

To improve the safety and sustainability of LOHC, it is proposed to use compounds which can be biosourced and present a low toxicity, such as ethylene glycol, from syngas produced by biomass pyrolysis or catalytic transformation of cellulosic material, and glycerol (CH₂OH-CHOH-CH₂OH) produced by alcoholic fermentation of sugars or as a sacrificial compound from the synthesis of biodiesels by the transesterification of fatty acids in oilseed plants, animal fats or used vegetable oils. The selective oxidation of one or two terminal alcoholic functions leads respectively to two or four H₂ molecules for ethylene glycol (M = 62 g) and glycerol (M = 92 g) [3-5]:



which would correspond to a weight storage from 6.4 % to 12.8 % for EG and from 4.3 to 8.7 % for Gly.

The selective electrocatalytic oxidation, without breaking of the C-C bonds, of some of these compounds will be investigated. With convenient electrocatalysts the oxidation reaction at the anode of an electrolysis cell starts at around 0.3 V vs. RHE (instead of 1.23 V under standard conditions for water electrolysis), with production of hydrogen at the cathode, the total cell voltage being below 1.0 V. The electrical energy used for producing H₂ is then very low, making the process viable.

On the other hand, the reaction products (particularly carboxylic acids without breaking the C-C bonds) can be hydrogenated catalytically in a convenient reactor working below 200 °C and below 50 bars.

Acknowledgements. This work was performed in the framework of the BHyOLOHC project funded by the “France 2030” government investment plan managed by the French Research Agency, under the reference “ANR-22-PEHY-0016”. The authors acknowledge financial support from the European Union (ERDF) and Région Nouvelle Aquitaine. This work pertains to the French government program "Investissements d'Avenir" (EUR INTREE, reference ANR-18-EURE-0010).

References

- [1] C. Chu, K. Wu, B. Luo, Q. Cao, H. Zhang, Carbon Resources Conversion, 6 (2023) 334-351.
- [2] P.T. Aakko-Saksa, C. Cook, J. Kivihaio, T. Repo, J. Power Sources 396 (2018) 803-823.
- [3] L. Demarconnay, S. Brimaud, C. Coutanceau, J. Electroanal. Chem. 601 (2007) 169-180.
- [4] C. Coutanceau, S. Baranton, R.S.Bitty Kouamé, Front. Chem. 7 (2019) Article 100.
- [5] C. Lamy, C. Coutanceau, S. Baranton, in "Hydrogen and Fuel Cells Primers", B. G. Pollet (Editor), Elsevier, Academic Press, 2020, pp. 1-122.

PACEEP 12 : Resurrecting PEMFC nanocatalysts – Electrochemical approaches for platinum recycling

François Guillet, Lenka Svecova, Laetitia Dubau

*Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI
38000 Grenoble, France
francois.guillet@grenoble-inp.fr*

Hydrogen is one of the most promising energy carriers. Currently, Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) are the most used technology to produce electricity from hydrogen, particularly for the green mobility. Platinum, pure or alloyed, remains essential in the design of efficient catalysts either for anode or cathode catalytic layer of a PEMFC. This metal is rare and expensive, hence, recycling it becomes an important challenge for the hydrogen sector development.

Chemical ways based on Pt leaching using either a mix of HCl/HNO₃ or HCl/H₂O₂ to recover platinum from PEMFC have been already studied followed by a polyol synthesis for the manufacturing of new catalysts [1]. We proposed an electrochemical process to leach platinum contained in aged Pt based catalysts to further resynthesize catalysts from the recovered Pt salts. Electrodissolution of platinum in acidic media is efficient when alternating the potential between platinum oxidation and reduction of platinum oxides in presence of chloride ions [2]. The effect of the different reduction potential values was investigated, in particular to minimize the undesired redeposition of dissolved Pt ionic species (at approx. 0.74 V vs RHE) [3]. It turned out that overall platinum dissolution is more efficient for a lower potential limit of 0.85 V vs RHE avoiding platinum redeposition, than a potential of 0.4 V vs RHE, that allows a better reduction of platinum oxides but simultaneously induces significant platinum redeposition (Figure 1). In terms of methodology, a model study on fresh commercial Pt/C catalyst has been first performed to determine the optimal conditions of Pt dissolution followed by the application of the protocol on membrane electrode assemblies (MEA) aged in real conditions. The evolution of the particles morphology and dissolution rate were monitored by coupling a statistical analysis of TEM images and ICP-MS concentration measurements.

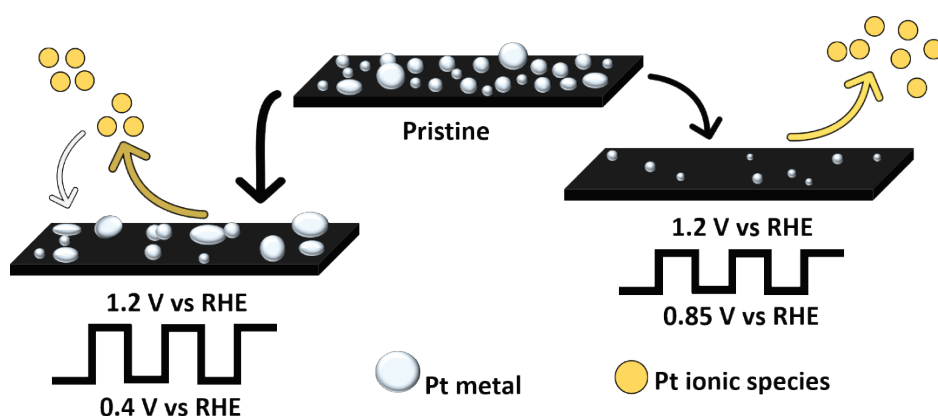


Figure 5: Schematic representation of the effect of the 0.4 and 0.85 V vs RHE potential reduction on electrodisolution of platinum, extract from [3]

Since alkaline media is needed for polyol synthesis of a new catalyst [1], it is of interest to develop a platinum dissolution protocol in an alkaline electrolyte. To do so, a similar methodology is employed in the search for the best electrochemical conditions (potential window, nature of the complexing agent...) in order to achieve an efficient platinum dissolution process.

[1] L. Duclos et al., *Green Chem.*, vol. 22, no. 6, pp. 1919–1933, 2020, doi: 10.1039/C9GC03630J.

[2] S. Geiger, S. Cherevko, et K. J. J. Mayrhofer, *Electrochimica Acta*, vol. 179, p. 24–31, oct. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.059.

[3] F. Guillet, M. Chatenet, A. Paul, L. Svecova, and L. Dubau, *Industrial Chemistry & Materials. Co*, 2023.

PACEEP 13 : Improving CO tolerance of Pt/C anodes of proton exchange membrane fuel cells via optimization of the ionomer fraction in the catalyst layer

Alexandr Oshchepkov, Tristan Asset, Elena Savinova

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 CNRS- Université de Strasbourg, 25, rue Becquerel, 67087, Strasbourg Cedex 2, France

Stable operation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) is possible only when following strict requirements set for H₂ purity with CO being one of the most challenging pollutants. The development of novel catalysts typically relies on adding a second metal to increase the CO tolerance of Pt through either electronic or bifunctional effects. However, it has also been shown that the presence of ionomer might strongly affect the electrochemical behavior of Pt [1-3].

In this presentation, we will discuss how the fraction of the ionomer in the catalyst layer influences the performance of Pt/C electrodes in the acidic hydrogen oxidation reaction (HOR) in the presence of CO impurities. The results obtained in rotating disk electrode (RDE) studies indicate that the addition of Nafion® affects differently the hydrogen UPD (underpotential deposition) and CO adsorption for Nafion-to-carbon mass fractions up to 0.45 (**Fig. 1a**). This is further translated to the strong influence of this mass fraction on the Pt surface depoisoning from pre-adsorbed CO with an optimum being close to 0.3 in either 0.1 M HClO₄ or 0.1 M H₂SO₄ (**Fig. 1b**). The reasons for the observed effects are discussed with the help of *operando* Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS) measurements (**Fig. 1c**), showing notable differences between CO adsorption and oxidation on Pt/C with and without ionomer. These results provide insight into complex / competitive interactions of the ionomer, hydrogen and CO molecules with the Pt surface, and can aid in optimizing the catalyst layer composition to enhance its CO tolerance.

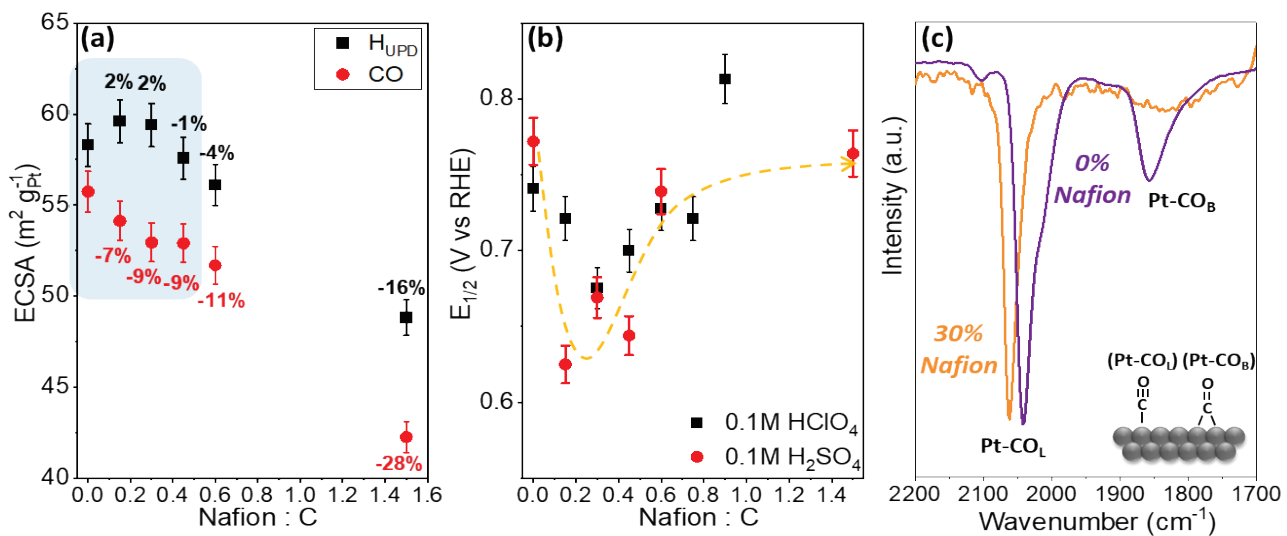


Figure 1. Effect of Nafion® fraction in the catalytic layer on (a) specific surface area of Pt/C in 0.1 M H₂SO₄ calculated from H_{upd} and CO stripping; (b) half-wave potential of the HOR diffusion current in 0.1 M HClO₄ and 0.1 M H₂SO₄ at 2 mV s⁻¹ and 2500 rpm; (c) SEIRA spectra of CO-covered Pt/C at 0.1 V vs RHE obtained in 0.1 M H₂SO₄ solution; (b) and (c) were performed in an electrolyte saturated with H₂ + 2% CO.

Acknowledgments

The authors are grateful to M. Chatenet and C. Coutanceau for valuable discussions. Funding within PEPR-H2 ANR-22-PEHY-0005 (PEMFC95) is gratefully acknowledged.

References

- [1] A.M. Gómez-Marín, A. Berná, J.M. Feliu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20130–20140
- [2] K. Kodama, K. Motobayashi, A. Shinohara, N. Hasegawa, K. Kudo, R. Jinnouchi, M. Osawa, Y. Morimoto *ACS Cat.*, **2018**, *8*, 694–700
- [3] H. Cui, Y.-J. Xu, S.-Y. Pan, Y.-X. Chen, *Electrochimica Acta*, **2024**, *475*, 143652

PACEEP 14 : Recent advances of CO electrooxidation using ternary Platinum based catalyst in acidic media

Franck Koffi Bouho, Weliton S. Fonseca, Têko Napporn, Christophe Coutanceau

*Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, CNRS – Université de Poitiers
4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers cedex 9, France
koffi.bouho@univ-poitiers.fr*

PtRu electrocatalysts are state-of-the-art for HOR in the presence of CO¹. This is partly due to the bifunctional mechanism, which favors the formation of OH_{ads} at low potentials of around 0.2 V versus NHE under fuel cell conditions. However, losses of catalytic activity have been observed, due to stability problems induced by Ru dissolution and leading to its segregation in PtRu catalysts. This dissolution also leads to cathode poisoning by migration through the membrane. To overcome these stability issues studies have recently been carried out on Pt-based ternary systems, and it has emerged that tin oxide SnO₂ coupled to PtRu improves the stability and CO tolerance of the catalysts².

In the present work, different PtRu(SnO₂)/C catalysts have been synthesized by wet chemistry methods and characterized by physicochemical methods (XRD, TEM, ICP-OES, TGA) to determine their microstructure, morphology and composition. Their electrochemical behaviors were also determined by cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry, chronoamperometry test and CO-stripping in both the absence and in the presence of hydrogen (0.1 % CO/H₂ gas mixture) in a 0.1 M HClO₄ electrolyte.

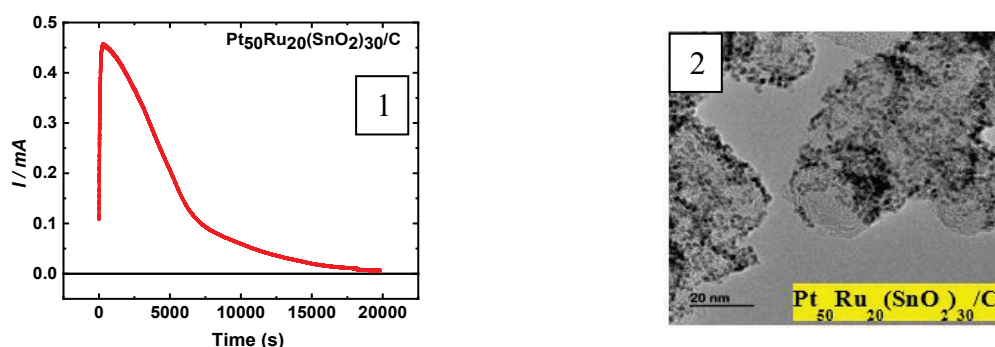


Fig 1 : Polarization current as function of time plots for the electrooxidation of CO in H₂/CO (1000 ppm)-saturated, 0.1 M HClO₄ electrolyte at 0.1 V vs RHE at room temperature and Fig 2 : TEM images of well dispersed PtRu(SnO₂) nanoparticles supported on Vulcan XC-72 carbon.

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

References

1. Watanabe, M. & Motoo, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **60**, 275–283 (1975).
2. Wang, Q. *et al.* Improving electrochemical activity of PtRu/SnO₂/C catalyst by reduction treatment and alkaline etching. *Journal of Energy Chemistry* **25**, 811–816 (2016).

PACEEP 15 : Carbon shells as a protective molecular sieve for CO tolerant PEMFC Anodes

Weliton Silva Fonseca¹, Franck Koffi Bouho¹, Têko W. Napporn^{1,3}, Christophe Coutanceau^{2,3}

¹CNRS, Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers-IC2MP, Poitiers, France,

²Université de Poitiers, CNRS, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers-IC2MP, Poitiers, France

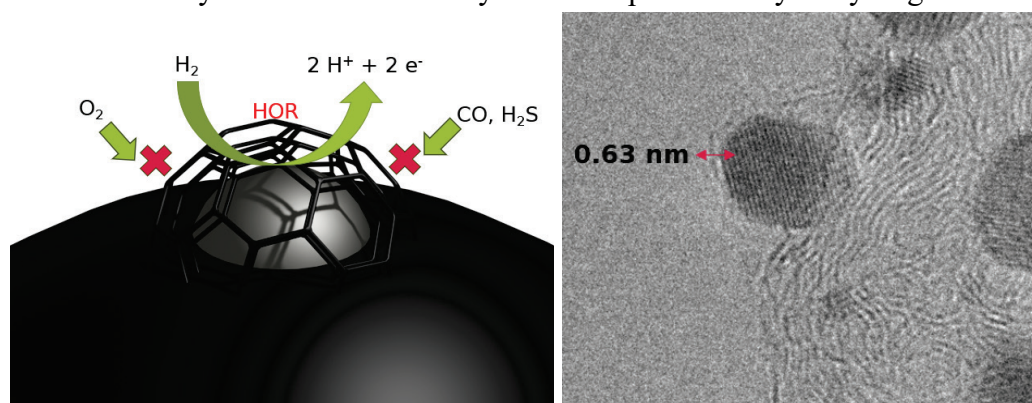
³French Research Network on Hydrogen (FRH2) of CNRS, France

Hydrogen is a promising energy carrier on the shift from fossil fuels to green energy due to its wide accessibility and easier obtention in comparison to other fuel sources¹. In this context, fuel cells are highlighted as a promising technology to convert hydrogen into electricity due to their high efficiency and near room temperature operation². However, this technology still faces drawbacks such as the need of adequate hydrogen storage technologies³ and the susceptibility to poisoning of the commonly employed Platinum based catalysts, even by trace amounts of contaminants on the fuel stream such as the CO and H₂S commonly present on reformed hydrogen and on hydrogen produced from biomass, hindering the wide commercialization of this technology.

The catalysts responsible for the Hydrogen Oxidation Reaction (HOR) are especially susceptible to poisoning considering that even the presence of Oxygen can compete for the active catalytic sites decreasing the performance.

The nanoengineering of materials and rational design of catalysts is fundamental for the improvement of their performance and resistance. Different techniques to create molecular sieves that act as protective shells on catalysts have been developed recently ranging from classic strong metal support interaction (SMSI) to riveting of the catalyst with carbon shells⁴ and other protective materials.

Here we propose the incorporation of a carbon precursor during the synthesis to generate a molecular sieve around the catalyst that will selectively allow the permeability of hydrogen and block other molecules.



(1) Pramuanjaroenkij, A.; Kakaç, S. The fuel cell electric vehicles: The highlight review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48* (25), 9401-9425.

(2) Aminudin, M.; Kamarudin, S.; Lim, B.; Majilan, E.; Masdar, M.; Shaari, N. An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48* (11), 4371-4388.

(3) Callini, E.; Aguey-Zinsou, K.-F.; Ahuja, R.; Ares, J. R.; Bals, S.; Biliškov, N.; Chakraborty, S.; Charalambopoulou, G.; Chaudhary, A.-L.; Cuevas, F. Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage: A review of the achievement of COST Action MP1103. *International journal of hydrogen energy* **2016**, *41* (32), 14404-14428.

(4) Min, J.; Kim, S.; Jeffery, A. A.; Shin, H.; Kang, Y. S.; Kim, Y.; Jang, J.; Lee, S.; Park, S.-H.; Park, G.-G. A paradigm shift in CO tolerant catalyst design for fuel cells via introducing defect-controlled carbon molecular sieve layers. *Materials Today Energy* **2022**, *29*, 101124.

PACEEP 16 : Catalyseurs d'oxydation de l'hydrogène sans métaux précieux pour piles à combustible à membrane échangeuse d'anions

Simon Amigues¹, Nicolas Bibent¹, Laetitia Dubau², Frédéric Maillard², Frédéric Jaouen¹

¹ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

²Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

L'hydrogène décarboné offre la possibilité de réduire considérablement les émissions de gaz à effet de serre de nombreux secteurs. Il peut être produit par électrolyse de l'eau avec de l'électricité bas-carbone, puis converti en électricité à la demande dans une pile à combustible. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) déjà commercialisées, nécessitent par leur environnement acide des catalyseurs à base de métaux précieux, en particulier le platine, ce qui constitue l'un des obstacles à leur déploiement à grande échelle. En alternative, les piles à combustible à membrane échangeuse d'anions (AEMFC) fonctionnant à un pH basique, permettent entre autres l'utilisation de catalyseurs sans métaux précieux, plus avantageux du point de vue économique et environnemental.

Pour catalyser la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) en milieu alcalin, le nickel a montré des performances prometteuses pour remplacer les catalyseurs à base de métaux précieux à l'anode des AEMFC [1]. Afin d'améliorer l'activité intrinsèque et la stabilité des matériaux à base de nickel, une des stratégies étudiées dans la littérature porte sur la nanostructuration cœur@coquille de nanoparticules de Ni par une coquille de carbone modifiée (Ni@C). Nous abordons cette approche par la synthèse mécano-chimique d'un MOF (Metal-Organic Framework) de nickel à partir d'un sel de Ni²⁺ et de BTC (acide 1,3,5-benzènetricarboxylique), suivie d'une pyrolyse sous différentes atmosphères. Comme cela a déjà été montré dans la littérature [2], les atmosphères de pyrolyse (H₂, NH₃, N₂, et compositions) et la durée du plateau ont un effet significatif sur la performance électrochimique des catalyseurs (Figure 1.a). Plusieurs approches ont été explorées pour étudier plus en profondeur l'influence de ces différentes atmosphères sur la structuration des nanoparticules et de leurs coquilles, et ainsi la relier aux performances électrochimiques obtenues.

Les matériaux d'anode à base de nickel ont été principalement caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie photoélectronique X (XPS, Figure 1b), diverses techniques de microscopie électronique (HRTEM, STEM-HAADF) et par des techniques électrochimiques, incluant des tests en pile AEMFC (Figure 1c).

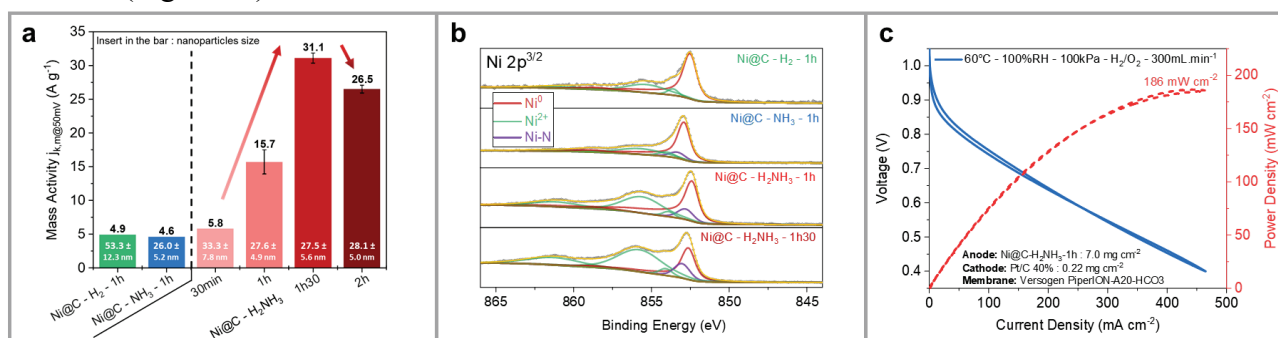


Figure 1 : (a) Comparaison de l'activité massique et de la taille des nanoparticules des catalyseurs Ni@C obtenus avec différents paramètres de pyrolyse. (b) Spectre XPS de quatre catalyseurs Ni@C - présence d'un pic de Ni-N. (c) Courbe de polarisation et densité de puissance d'une pile AEMFC montée avec un catalyseur Ni@C à l'anode.

[1] G. Zhao *et al.*, «Non-Platinum Group Metal Electrocatalysts toward Efficient Hydrogen Oxidation Reaction», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no 20, 2021, p. 2010633.

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

PACEEP 17 : Development of Ni@NiO_x/C catalysts for the alkaline hydrogen evolution reaction by electrodeposition

Julie Guehl¹; Tristan Asset¹; Eric Sibert²; Elena Savinova¹; Alexandr Oshchepkov¹

¹Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 CNRS- University of Strasbourg, France

² Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble-INP (Institute of Engineering and Management), LEPMI, Grenoble, France

Ni/NiO_x heterostructured materials are considered as one of the most promising non-noble metal catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline media.¹ Indeed, while metallic Ni has rather poor intrinsic HER activity (as Ni strongly adsorbs H), the performance substantially improves by combining Ni metal sites with NiO_x sites, reaching an optimum at 30 to 50% surface coverage by NiO_x on polycrystalline nickel² and Ni nanoparticles³, respectively. Nanoparticulated materials with a high specific surface area (*i.e.* a high density of HER active sites) are of great interest for practical application. However, it is not yet known how the nanoparticle size affects the optimum Ni/NiO_x ratio for the HER, nor how stable this optimum ratio is under operating conditions.

Unveiling the correlations between (i) the nickel nanoparticle size, (ii) the optimal Ni/NiO_x ratio for the HER and (iii) its stability in operating conditions is the objective of this work. For this purpose, we used electrodeposition technique to prepare Ni nanoparticles supported on carbon blacks with different specific surface area. Such synthetic approach allows easily exploring the full range of NiO_x coverages starting from the fully metallic Ni surface. First, we show that the size of Ni nanoparticles depends on several factors, including the carbon black specific surface area, the deposition charge (**Figure 1A**), the applied potential, and the composition of the electrodeposition solution. The diameter of Ni nanoparticles was assessed by both electrochemical methods and transmission electron microscopy. Then, we investigate the electrochemical behavior of the prepared samples in 0.1 M KOH using a rotating disk electrode to ultimately correlate their HER activity and stability in operating conditions with the size of Ni nanoparticles and oxide surface coverage (**Figure 1B**).

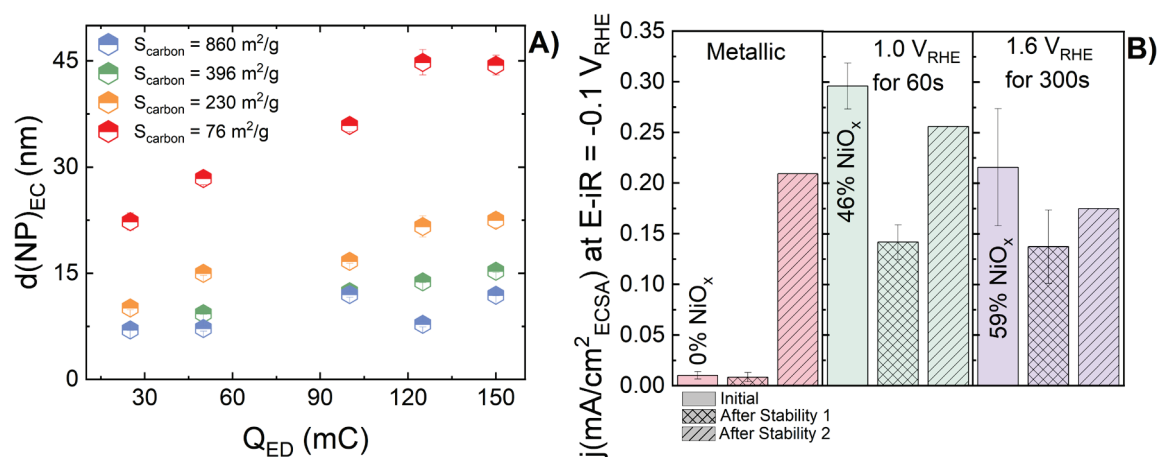


Figure 1. **A.** Evolution of the electrochemically determined Ni nanoparticle size ($d(\text{NP})_{\text{EC}}$) with the electrodeposition charge for carbon blacks with different specific surface area. **B.** HER current density at -0.1 V vs. RHE for Ni/C sample with $d(\text{NP})_{\text{EC}} = 7$ nm submitted to different oxidative treatments (as indicated in the graph) and hence bearing different oxide coverage before and after stability test 1 (1000 cycles from -0.2 to 0 V_{RHE} at 100 mV/s) and stability test 2 (open circuit for 12 hours in 0.1 M KOH).

[1] A. G. Oshchepkov *et al.* *ACS Catal.* **2019**, 9, 9, 8520–8528.

[2] A. G. Oshchepkov *et al.* *Electrocatalysis*, **2020**, 133–142.

[3] P. Yangxin *et al.* *Journal of Energy Chemistry.* **2018**. 29.

Funding within the PEPR-H2 ANR-22-PEHY-0010 (DAEMONHYC) is gratefully acknowledged.

PACEEP 18 : Développement d'Electrocatalyseurs à base de $\{Mo_3S_4\}$ pour la production d'Hydrogène dans des électrolyseurs PEM

Maria El Khoueir^{1,2}, Clément Falaise², Nathalie Leclerc², Emmanuel Cadot², Loïc Assaud¹

¹ Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay – équipe ERIEE, Université Paris-Saclay, CNRS, 17 avenue des Sciences, 91400 Orsay, France

² Institut Lavoisier de Versailles – équipe MIM, Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, 78035 Versailles, France

L'hydrogène est un élément essentiel susceptible de confronter l'augmentation perpétuelle des besoins énergétiques et des émissions de gaz carbonique anthropogéniques [1,2]. Ce vecteur énergétique est considéré « propre » en fonction de sa méthode de production et de son empreinte carbone. L'électrolyse de l'eau, plus précisément l'électrolyse à membrane échangeuses de protons (PEM), est une méthode efficace pour la production d'Hydrogène. En effet, ces électrolyseurs fonctionnent à une température proche de l'ambiante ($<100^{\circ}C$) et à pression atmosphérique. Cependant, l'emploi d'électrocatalyseurs à base d'éléments de type platinoïdes, augmente significativement le coût global des électrolyseurs PEM et constitue un défi majeur [3]. Dans ce travail, nous présenterons les dernières avancées sur l'élaboration de catalyseurs à base de Mo/W remplaçant le Pt dans la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) se déroulant à la cathode. Ainsi, le système catalytique élaboré se compose de l'unité catalytique $\{Mo_3S_4\}$ emprisonnée dans des matrices tungstiques (Figure 1a). Ces nouveaux matériaux $W_x - Mo_3S_4$ peuvent être vus comme des solides étendus analogues aux systèmes moléculaires $\{Mo_3S_4\}$ -polyoxométallates connus pour leurs excellentes propriétés électrocatalytiques [4,5]. Les propriétés électrocatalytiques ont été évaluées au départ dans une cellule classique à trois électrodes (Figure 1b), notamment par voltampérométrie à balayage linéaire montrant une surtension de 142 mV et une pente de Tafel de 42 mV.dec^{-1} . Une investigation supplémentaire des propriétés électrocatalytiques sont en cours d'évaluation par microscopie à force atomique (AFM) couplée à la microscopie électrochimique à balayage (SECM) en mode génération/collection (Figure 1c) [6]. Les performances électrocatalytiques de nos catalyseurs seront également évaluées en électrolyseurs PEM monocellule, en conditions réelles de production d'hydrogène (Figure 1d).

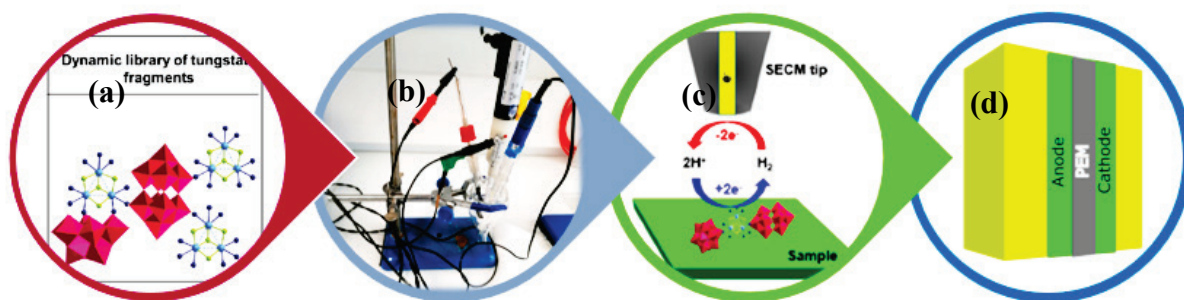


Figure 6: (a) électrocatalyseurs $W_x-Mo_3S_4$, (b) montage d'une cellule à 3 électrodes, (c) principe de fonctionnement de l'AFM/SECM et (d) schéma d'une cellule d'électrolyse PEM.

Références

- [1] M. Chatenet et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, *51*, 4583-4762.
- [2] R.-T. Liu et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, *52*, 5652-5683.
- [3] J. Al Cheikh et al., *Mater. Adv.*, **2020**, *1*, 430-440.
- [4] B. Fabre et al., *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 12055-12091.
- [5] J. Tourneur et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 11954-11962.
- [6] D. Polcari et al., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 13234-13278.

PACEEP 19 : Biais dans la comparaison des performances de l'ORR

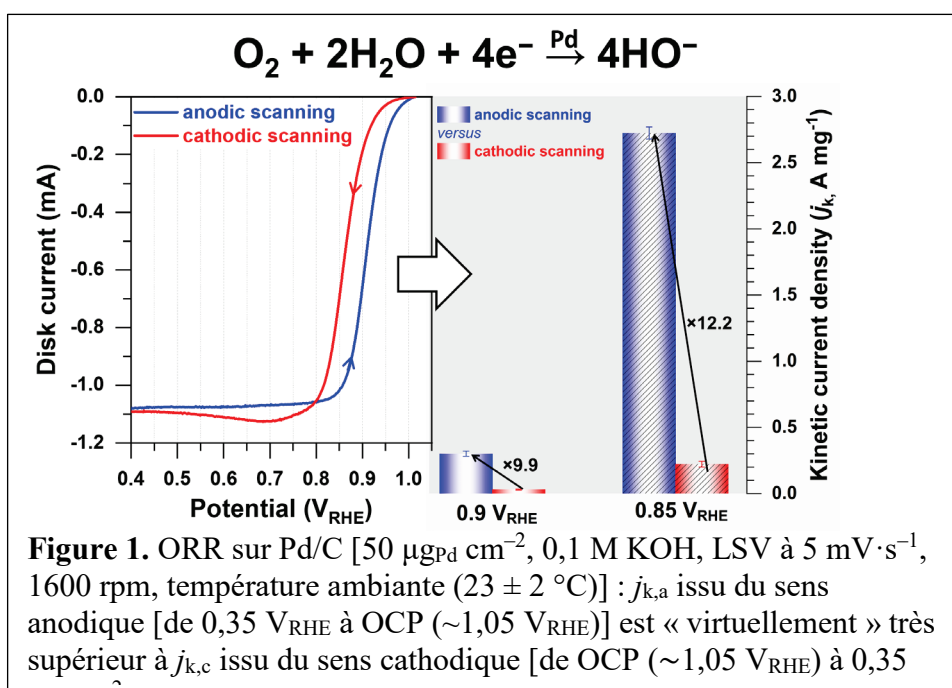
Yaovi Holade^{1,2}

¹Institut Européen des Membranes, IEM, UMR, 5635, Univ Montpellier, ENSCM, CNRS, 34090 Montpellier, France

²Institut Universitaire de France (IUF), 75005 Paris, France

Shinozaki et al.¹ ont mis en évidence en 2015 en électrolyte acide (0,1 M HClO₄) l'importance de certaines conditions expérimentales sur la valeur de la densité de courant cinétique (j_k) de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) sur le platine : $j_{k,a}$ du sens anodique (du potentiel inférieur à celui supérieur) est largement supérieur à $j_{k,c}$ du sens cathodique (du potentiel supérieur au potentiel inférieur) ; à 0,9 V_{RHE}, $j_{k,a}/j_{k,c} = 5,3$ (Pt massif) et 2,4 (Pt nano). Au regard du nombre croissant de publications sur l'ORR, nous nous sommes demandé² dans quelle mesure la comparaison des paramètres cinétiques de l'ORR pour les électrocatalyseurs à base de Pd en milieu basique est biaisée si les éléments du scan de l'électrode [sens (anodique vs. cathodique), vitesse (50 à 5 mV·s⁻¹), type (CV vs. LSV)] ne sont pas divulgués (peut-être non intentionnellement). En effet, l'ORR est une réaction primordiale pour la conversion et le stockage de l'énergie (batteries métal-air, piles à combustible à basse température) et savoir évaluer objectivement les paramètres de performance (densité de courant cinétique, potentiel de demi-vague, pente de Tafel, etc.) pour les comparer correctement à la littérature permet de mieux développer des matériaux avancés à base de Pd qui peuvent remplacer le Pt tout en conservant une activité ORR similaire en milieu basique.

Nos résultats^{2,3} de la **Figure 1** mettent en évidence l'importance de préciser le sens du « scan » (la variation linéaire de potentiel ou la vitesse de défilement des potentiels) utilisé pour enregistrer les courbes de polarisation par la méthode LSV (ou CV) : le sens anodique (de bas au plus haut potentiel) conduit à une augmentation de 4 à 15 fois de j_k par rapport au sens cathodique (de haut au plus bas potentiel). Dans cette contribution, nous discuterons de l'origine de cette incroyable divergence, ainsi que de l'effet d'autres paramètres expérimentaux qui ont été mis en évidence. Nous pensons que le plus important paramètre est l'état de surface de l'électrocatalyseur, métallique (Pd) à bas potentiel ($E < 0,5-0,6$ V_{RHE}) et oxydé (Pd(OH)_x, PdO_x) à haut potentiel ($E > 0,5-0,6$ V_{RHE}). Ces résultats s'étendraient aussi aux autres électrocatalyseurs métalliques qui présentent des profils d'oxydation-réduction de surface dans la plage de potentiel intéressante pour l'ORR, i.e., 0,5-1 V_{RHE}.



Références :

- [1] K. Shinozaki, J. W. Zack, R. M. Richards, B. S. Pivovar, S. S. Kocha *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F1144-F1158.
- [2] Q. Wang, H. Guesmi, S. Tingry, D. Cornu, Y. Holade, S. D. Minteer *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 952-957.
- [3] A. Cassani, N. Tuleushova, Q. Wang, H. Guesmi, V. Bonniol, J. Cambedouzou, S. Tingry, M. Bechelany, D. Cornu, Y. Holade *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 9944-9960.

PACEEP 20 : Carbon-shell/PtNi-core durable ORR electrocatalysts for PEMFC

Quentin Labarde^{1*}, Thomas Gaumont¹, Laetitia Dubau¹, Fabrice Micoud², Marian Chatenet¹

¹Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces (LEPMI) – Univ. Grenoble Alpes, 38000 Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, 38000 Grenoble, France

*quentin.labarde@grenoble-inp.fr

Fuel cell technologies such as Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) are amongst the most advantageous solutions for clean energy production due to their zero-CO₂ emission, high efficiency, low maintenance cost and high energy density. To date, even though PEMFCs have been identified for decarbonized heavy mobility applications, massive efforts are still needed to make them competitive with the internal combustion engines, especially regarding their durability and efficiency [1][2]. While scientists have extensively investigated Oxygen Reduction Reaction (ORR) catalysts activity over the last two decades, there is still a challenge to fabricate catalyst materials to meet the high durability performance targets from DOE or NEDO required for heavy duty vehicles.

Herein, carbon-capped PtNi nanoalloys catalysts (see figure 1.a) have been elaborated via thermal decomposition of Ni complexes for efficient ORR catalytic activity and durability [3]. This strategy enables both structure and composition flexibility, for the alloyed PtNi nanoparticles and the carbon shell. The activations of these novel carbon-capped catalysts, either electrochemically (figure 1.b) or chemically through suitable acid treatments, which are crucial steps to allow the accessibility of reactants to the catalytic sites, will be presented. These materials activities towards ORR, measured at high current density in Gas Diffusion Electrode (GDE) set-up (figure 1.c) and their durability under Accelerated Stress Tests (ASTs) in Rotating Disk Electrode (RDE) set-up will be compared to those obtained for pristine reference Pt/C or PtNi/C catalysts. Finally, the best catalysts of this family were integrated in MEA fabrication and tested in unit PEMFC.

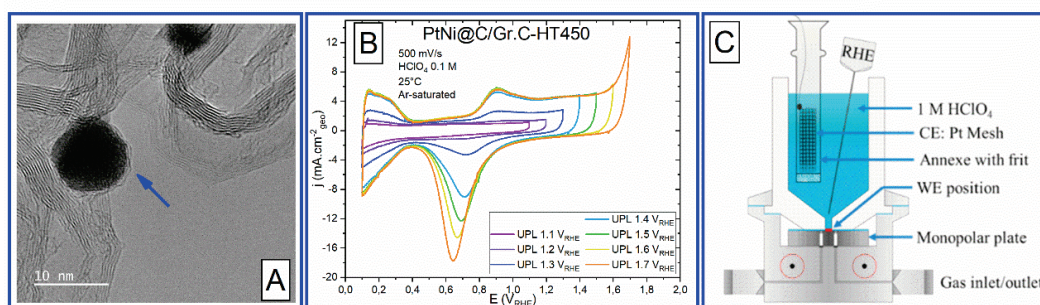


Figure 1: (a) TEM micrographs of PtNi@C/C nanoparticles heat-treated at 450°C, (b) Electrochemical activation of the carbon cap by gradual increase of the Upper Potential Limit (UPL) (200 cycles for each UPL steps), and (c) Gas Diffusion Electrode set-up [4] used to assess ORR catalytic activities at 0.8 and 0.7 V_{RHE}.

References:

- [1] Wang Yun *et al.*, *Advances in Applied Energy* 2 (2021): 100011
- [2] Cullen *et al.*, *Nature Energy* (2021) : 462-474
- [3] Sgarbi Ricardo *et al.*, *Electrocatalysis* 14, n° 2 (2023): 267-78.
- [4] Riasse Raphaël *et al.*, *Journal of Power Sources* 556 (2023): 232491.

PACEEP 21 : Design de membranes échangeuse d'anions pour les piles à combustible alcaline

Baptiste BACH1, Fannie ALLOIN1, Emilie PLANES1 , Cristina IOJOIU1

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

* E-mail: baptiste.bach@grenoble-inp.fr

Les piles à combustible à membranes échangeuses d'anions (AEMFCs) suscitent un intérêt grandissant en raison de leurs multiples avantages, notamment une cinétique des réactions électrochimiques plus élevée permettant d'utiliser moins de catalyseurs, une bonne stabilité des catalyseurs non nobles et moins de corrosion aux électrodes [1]. En effet, le platine, utilisé largement dans les piles à combustible à conduction protonique (PEMFC), est 1 700 fois plus cher que le nickel (juin 2024). Néanmoins, le développement de la technologie AEMFCs est fortement impacté par le manque d'ionomères (AEIs) et de membranes (AEMs) stables et performants. Cette AEM est au cœur du système et doit donc posséder une bonne conductivité des ions hydroxydes, être isolante électroniquement, être imperméable aux gaz et avoir une bonne tenue mécanique, à faible et haute humidité relative, tandis que l'AEI, lui, doit assurer le transport des ions OH⁻ jusqu'aux sites catalytiques.

Dans une AEI ou AEM, le groupe cationique et le squelette polymère peuvent être le siège d'attaques par les ions hydroxyle qui sont très nucléophiles, provoquant une perte de la tenue mécanique, une chute de la capacité d'échange ionique (IEC) et induisant une diminution de la conductivité au cours du fonctionnement. La réactivité des ions hydroxyle est d'autant plus importante à faible humidité relative [2], et donc du côté cathodique.

Pour pallier ce problème, il faut concevoir des ionomères stables dans ce milieu agressif. Dans ce contexte, nous avons conçu et synthétisé différents polymères ioniques composés d'un squelette polymère sans fonction susceptible d'être dégradée par les ions hydroxydes, plus particulièrement sans éther [3]. Ces polymères sont ensuite fonctionnalisés par des ammoniums quaternaires stables [4] et espacés d'une chaîne alkyle afin de favoriser leur nano-structuration [5]. Des squelettes polymères avec différentes compositions et architectures (homopolymères, copolymères statistiques, copolymères à blocs) sont obtenus par une réaction de polycondensation catalysée par un super acide (réaction de Friedel-Crafts), comme illustré **Figure 1**. Après le greffage de la fonction ammonium, ces polymères sont mis en membrane, caractérisés et comparés selon différentes propriétés : i) prise en eau, ii) capacité d'échange ionique, iii) conductivité ionique, iv) tenue mécanique. Des résultats, sur les meilleurs ionomères, seront aussi présentés sur un assemblage métal-électrode dans une pile à combustible alcaline.

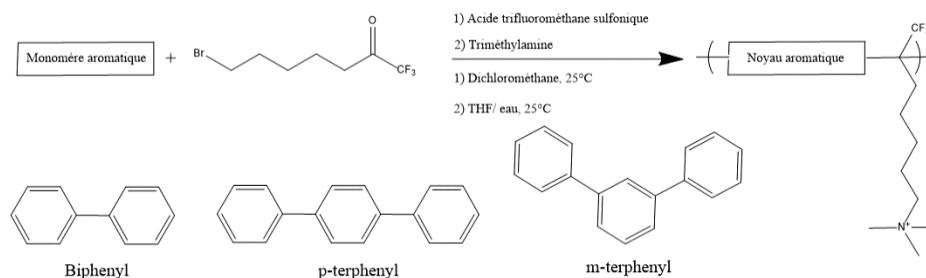


Figure 1: Voie de synthèse de polymère sans fonction éther via Friedel-Crafts

Références:

- [1] X. Gao et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, n° 43, p. 23353-23367, 2020.
- [2] D. R. Dekel et al., *Chem. Mater.*, vol. 29, n° 10, p. 4425-4431, 2017.
- [3] N. Chen et al., *Progress in Polymer Science*, vol. 113, p. 101345, 2021.
- [4] M. G. Marino et al., *ChemSusChem*, vol. 8, n° 3, p. 513-523, 2015.
- [5] K. Wang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 20, p. 23547-23557, 2021.

PACEEP 22 : Understanding the influence of ionomers on the electrocatalytic behaviour of platinum electrocatalysts

Kirill Dosaev¹, Amaria Wafaa Oudjdi¹, Kate Fraser², Sergey Pronkin¹, Steven Holdcroft², Panagiotis Bexis³, Christos L. Chochos³, Elena R. Savinova¹, Tristan Asset¹

¹ICPEES, UMR 7515 CNRS-ECPM-Université de Strasbourg
25 rue Becquerel, Strasbourg 67087, France

²Department of Chemistry, Simon Fraser University,
8888 University Drive, Burnaby, BC, V5A 1S6, Canada

³Advent Technologies SA, Patras Science Park, Platani Rio, 26504, Greece

Ionomers are an integral part of low temperature fuel cells. They reinforce the structural integrity of the catalytic layers and improve their ionic conductivity [1]. However, ionomers include various functional groups (e.g. benzene ring, anionic/cationic functions) that can adsorb onto the surface of platinum and modify its electrocatalytic properties [2]. In this work, interactions between a Pt/C catalyst and various ionomers were studied using the rotating disk electrode (RDE) method, with a specific emphasis on the presence of aromatic cycles in the structure of ionomers, and how they would impact the Pt/C reactivity of the anodic (HOR – hydrogen oxidation reaction) and cathodic (ORR – oxygen reduction reaction) reactions. First, an imidazole-based ionomer was investigated (**Figure 1a**), with a special attention to the number of aromatic rings and their ability to rotate within the molecule. It was demonstrated that, owing to the right molecular structure, the HOR/HER kinetics on a commercial Pt/C catalyst in alkaline media is only slightly affected by the addition of the ionomer. Then, PWN (poly(2,3,5,6-tetrafluorostyrene-4-phosphonic acid) [3] was studied in acidic environment (**Figure 1b**), as a proton-conductor of interest in high-temperature proton exchange fuel cells. It contains (i) phosphonic groups that are directly linked to (ii) an aromatic ring functionalized with several fluor atoms, with both functionalities being of potential impact onto the electrode kinetics. As the kinetics of the HER/HOR in acid is two orders of magnitude faster than in alkaline media, *i.e.*, too fast to be studied by RDE due to mass transport limitations [4], the effect of PWN on the ORR was studied instead. It was shown that there are no negative effects from this ionomer (both objectively and in comparison with H₃PO₄), evidencing that (i) the electron delocalization induced by the fluor is protecting the surface from benzene poisoning [5] and (ii) functionalized phosphonic groups do not impact the surface reactivity comparatively to free phosphate anions [6].

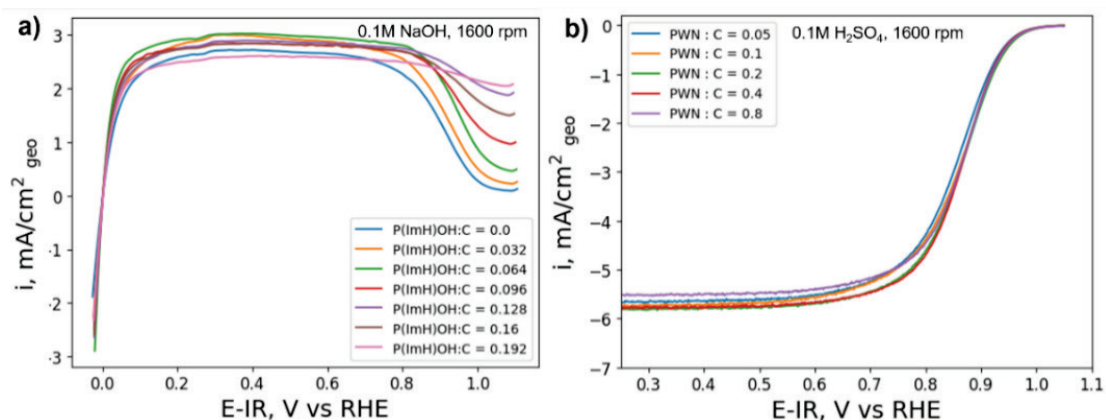


Fig. 1. Anodic scans of linear sweep voltammograms of Pt/C in H₂-saturated 0.1 M NaOH, at 1600 rpm in presence of polyimidazolium (P(ImH)OH:C) ionomer, and b) in O₂-saturated 0.1 M H₂SO₄ at 1600 rpm in presence of PWN ionomer.

[1] S. Adhikari, M.K. Pagels, J.Y. Jeon, C. Bae, *Polymer* **2020**, 211, 123080.

[2] D. Li, H.T. Chung, S. Maurya, I. Matanovic, Y.S. Kim, *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, 12, 189–195.

[3] F. Arslan, J. Dirsch, M. Wagner, A.T.S. Freiberg, M. Komma, J. Kerres, S. Thiele, T. Böhm, *J. of Power Sources* **2023**, 553, 232297

[4] J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasché, J. Herranz, H. A. Gasteiger, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 2255–2260.

[5] J.E. Chae, S.J. Yoo, J.Y. Kim, J.H. Jang, S.Y. Lee, K.H. Song, H.J. Kim, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, 45, 32856–32864

[6] Q. He, X. Yang, W. Chen, S. Mukerjee, B. Koel, S. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 12544–12555.

PACEEP 23 : Iridium single atom catalysts for oxygen evolution reaction in acidic medium

Jean Rouger^{1,2}, Sara Cavaliere¹, Frédéric Jaouen¹, Maureen Georges², Julien Thuilliez², Jacques Rozière¹, Deborah Jones¹

¹ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM – 1919 route de Mende – 34293 Montpellier – Cedex 5 - France

²Centre de technologies de Ladoux – 23 place des Carmes-Déchaux – F-63040 – Clermont-Ferrand

Proton Exchange Membrane Water Electrolysis (PEMWE) has emerged as sustainable solution to produce dihydrogen (hydrogen, H₂) and initiate the energy transition to reduce the dependence on fossil fuels [1]. The H₂ production by PEMWE presents several advantages over alkaline water electrolyzers, including high current efficiency (2 A.cm⁻²), production of gas with high purity, rapid dynamic response to on/off cycles and supply with intermittent energy (solar, wind) [2]. One of the drawbacks of this system takes place at the anode side, where the acidic and oxidising conditions require the use of stable noble metal-based catalysts. So far, the best catalyst for the Oxygen Evolution Reaction (OER) in terms of activity and stability is iridium oxide. The production of iridium is a by-product of platinum extraction and only 7 tons are produced per year [1], which is a severe drawback limiting the PEMWE implementation.

The use of supported iridium oxide nanoparticles catalysts is a way to decrease the loading by a factor 7 with greater stability [3]. To maximise this purpose, the preparation of Single Atom Catalysts (SACs) is the next generation of iridium supported catalysts, where the active site is only an iridium atom. A molecular approach to prepare Ir SAC is the so-called Surface Organometallic Chemistry (SOMC) [4-5-6]. The SOMC strategy is based on the interaction between ligands of the metal complex and functional groups of the support to selectively anchor the metal atoms onto the support. Several research groups have reported the synthesis of SACs by SOMC method [4-5-7], but their activity and stability still need to be improved [8].

In this work Ir catalysts supported on a range of corrosion resistant and electron conducting oxides were prepared by SOMC. Low iridium loading was targeted on the support to favour the formation of iridium single sites. Physical characterization by HR-TEM, SEM and XRD was carried out to access to the morphology, dispersion and size of the catalyst particles/iridium sites. Spectroscopic analysis including XPS and XAS gave information about the environment and oxidation state of the investigated atom. The OER activity of low-loaded iridium catalysts was evaluated in rotating disk electrode on different doped oxide supports. These results are encouraging for proposing low-loaded iridium catalysts highly active for OER.

Acknowledgement: This work is performed in collaboration between ICGM and Michelin in the framework of the CNRS-Michelin joint laboratory.

References

- [1] M.Clapp *et al.*, *Catalysis Today*, 420, 2023, 114140
- [2] S.Bin *et al.*, *International J. of Hydrogen Energy*, 67, 2024, 390-405
- [3] C. Da Silva *et al.*, *ACS Cata.*, 2021, 11, 7, 4107-4116
- [4] M.Zlatar *et al.*, *Electrochimica Acta*, 444, 2023, 141982
- [5] D.Lebvedev *et al.*, *ACS Cent. Sci.*, 2020, 6, 1189-1198
- [6] C. Copéret *et al.*, *Chem. Rev.* 2016, 116, 2, 323-421
- [7] S.W Sheehan *et al.*, *Nat.Comm.*, 6, 2015, 6469
- [8] Z.Zhang *et al.*, *Nat. Commun.*, 15, 2024, 1767

PACEEP 24 : Probing the (Local) Structure of Hollow IrCu Aerogel Catalyst during the Oxygen Evolution Reaction Using Operando X-Ray (Total) Scattering

Amir GASMI^{*}, Meryem ENNAJI¹, Carlos A. CAMPOS-ROLDÁN¹, Jakub DRNEC², Deborah JONES¹ and Raphaël CHATTOT¹

¹ ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095, Montpellier, Cedex 5, France

² ESRF, the European Synchrotron, 71 Avenue des Martyrs, Grenoble 38043 Cedex 9, France

* amir.gasmi@etu.umontpellier.fr

In response to the growing demand for hydrogen production and to facilitate the decarbonization of diverse industrial sectors, proton exchange membrane water electrolyser (PEMWE) technology is in full expansion¹. However, the widespread adoption of this technology will be limited by the restrained amount of iridium (Ir) globally available to electrocatalyze the sluggish oxygen evolution reaction (OER) at the anode, unless the Ir content in PEMWEs is reduced considerably². While increasing Ir utilization by supporting nanoparticulate Ir on doped metal oxides has shown promising results, the issue translates to the stability of the support³. An alternative approach is to use a nanostructured, unsupported Ir-based catalyst aerogel which combines both high intrinsic activity and high specific surface area.

Herein, we successfully synthesised an iridium-copper (IrCu) aerogel originally proposed by Shi et al⁴. Its desirable electrocatalytic activity towards OER compared to benchmark catalysts was confirmed in liquid electrolyte with the rotating-disk electrode technique and extended to solid electrolyte in single-cell PEMWE measurements. The reasons for such activity enhancement were investigated using a broad portfolio of ex-situ and operando characterization techniques. Notably, operando wide angle X-ray (total)scattering (WAXS) allowed tracking of the microstructure (crystallite size, lattice strain and microstrain) of the IrCu aerogel in comparison to a house-made carbon-supported IrCu/C academic benchmark catalyst during electrochemical operation (Figure 1, upper panels). The results show that the IrCu aerogel features an increased resistance to oxidation/amorphization during the early electrochemical activation procedure. Further pair distribution function (PDF) analysis of the WAXS patterns demonstrates that the structural integrity of the IrCu aerogel is maintained even at short length scales within the material. Additionally, the fate of Cu species from the IrCu alloy in the harsh environment of PEMWE anode is investigated by electrochemical on-line inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

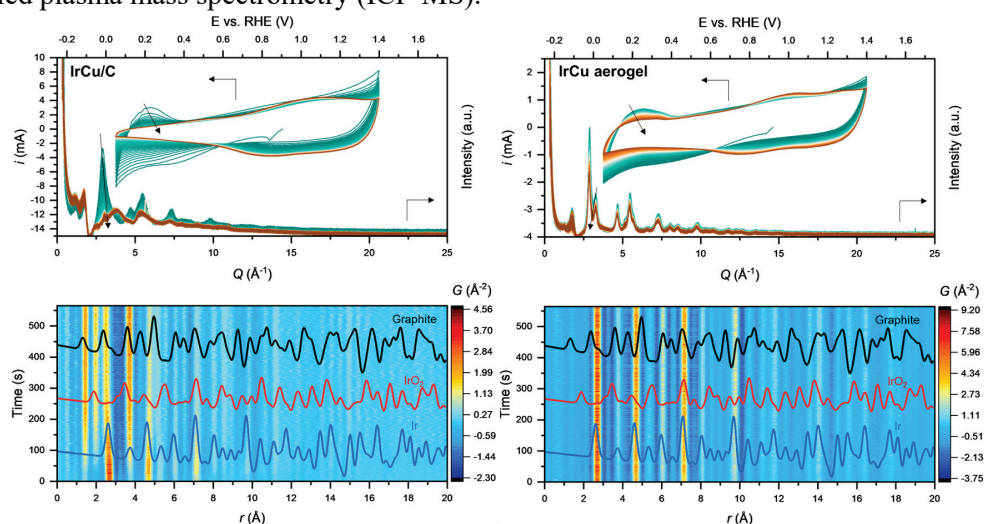


Figure 1: Cyclic voltammograms (500mV s^{-1}), wide angle X-ray scattering patterns and pair distribution function (PDF) analysis of IrCu aerogel (right) electrocatalysts during electrochemical activation in 1 M HClO_4 electrolyte. The calculated PDFs of graphite, IrO_2 and metallic Ir are added for comparison.

(1) Daiane Ferreira da Silva, C. et al. (2021) ‘Oxygen evolution reaction activity and stability benchmarks for supported and unsupported irrox electrocatalysts’, *ACS Catalysis*, 11(7), pp. 4107–4116. (2) Bernt, M. et al. (2021) ‘Effect of the IrO_x conductivity on the anode electrode/porous transport layer interfacial resistance in PEM water electrolyzers’, *Journal of The Electrochemical Society*, 168(8), p. 084513. (3) Jiménez-Morales, I. et al. (2019) ‘On the stability of antimony doped tin oxide supports in proton exchange membrane fuel cell and water electrolyzers’, *Sustainable Energy & Fuels*, 3(6), pp. 1526–1535.

(4) Shi, Q. et al. (2018) ‘Nanovoid incorporated Ir_xCu metallic aerogels for oxygen evolution reaction catalysis’, *ACS Energy Letters*, 3(9), pp. 2038–2044.

PACEEP 25 : Ordered silica nanopores densely decorated with a strong polyacid for superprotonic conductivity

J. Richard, A. Phimpachanh, J. Schneider, S. Nandi, E. Laurent, P. Lacroix-Desmazes, P. Trens, S. Devautour-Vinot, N. Marcotte, C. Gérardin

Departement of Porous and Hybrid Materials, Institute Charles Gerhardt, Pôle Chimie Balard Recherche, 34293 Cedex 5 Montpellier, France

We report an efficient, one-pot environmentally friendly synthesis route to prepare ordered mesoporous silica functionalized with a strong polyacid, which exhibits excellent proton conductivity. We used polyion electrostatic complex micelles as structure-directing, functionalizing and pore-generating agents to obtain a material of remarkable textural and functional quality. It presents large and ordered mesopores hosting monodisperse poly(styrene sulfonic acid) chains corresponding to a dense and homogeneous functionalization of $1.2 \text{ mmolSO}_3\text{H}\cdot\text{gSiO}_2^{-1}$ and a function density of 1 SO_3H per nm^3 of mesopore volume. Overcoming the performance-limiting inhomogeneities, we designed a superprotonic conductor, while the high value of the conductivity, 0.024 S cm^{-1} at 363 K/95% relative humidity, was maintained for 7 days.

PACEEP 26 : Caractérisation électrochimique de catalyseurs à base d'IrO₂ à l'échelle nanométrique

Divino Salvador Ramírez-Rico¹, Loïc Assaud¹

¹Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) – ERIIEE, Université Paris-Saclay, CNRS, 17 avenue des Sciences, 91400, Orsay, France

Pour avoir accès à une source d'énergie propre et durable, la production de masse d'hydrogène est essentielle. La technologie d'électrolyse de l'eau sur Membrane Echangeuse de Protons à température proche de l'ambiante (<100°C) est particulièrement prometteuse puisque qu'elle permet de travailler à de fortes densités de courant et d'être couplée à des sources variables et intermittentes d'électricité pour produire de l'hydrogène vert¹.

La réaction d'évolution de l'oxygène (OER) dans le compartiment anodique constitue un défi majeur¹. L'OER est une réaction lente qui doit être catalysée. Pour cela, le catalyseur de référence aujourd'hui est l'IrO₂². Cependant, l'iridium est quatre fois plus cher que le Pt et l'usage intensif d'Ir conduira à une augmentation significative du coût dans l'avenir^{3, 4}. En conséquence, il est important d'optimiser son usage, en diminuant la quantité utilisée dans les cellules PEM ou bien en imaginant de nouvelles architectures telles que les aérogels⁵.

Une compréhension fine, à l'échelle nanométrique, des propriétés de transfert d'électrons, devrait permettre une amélioration des performances catalytiques de ces matériaux. Ainsi, la microscopie électrochimique à balayage (SECM) est une technique très puissante, permettant la caractérisation de l'OER⁶ à la échelle micrométrique. Avec l'avènement de la AFM-SECM⁷, il est désormais possible d'aller plus loin et de faire des mesures à l'échelle du site catalytique (nanométrique). Cette avancée permet de comprendre plus en détails le comportement de la surface des catalyseurs, la réactivité de surface et extraire des informations sur le mécanisme de la réaction en détectant les espèces à courte durée de vie⁸.

Références :

- (1) Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (12), 4901-4934. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
- (2) Li, H.; Pan, Y.; Wu, L.; He, R.; Qin, Z.; Luo, S.; Yang, L.; Zeng, J. Highly active and stable IrO₂ and IrO₂-Ta₂O₅ catalysts for oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48* (67), 26021-26031. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.360>.
- (3) Matthey, J. *PGM management*. 2024. <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management/> (accessed).
- (4) Loferski, P. J.; Neely, P. R. Mineral Industry Surveys. *USGS* **2015**.
- (5) Malinovic, M.; Paciok, P.; Koh, E. S.; Geuß, M.; Choi, J.; Pfeifer, P.; Hofmann, J. P.; Göhl, D.; Heggen, M.; Cherevko, S.; et al. Size-Controlled Synthesis of IrO₂ Nanoparticles at High Temperatures for the Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials* **2023**, *13* (28). DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.202301450>.
- (6) Tsionsky, M.; Cardon, Z. G.; Bard, A. J.; Jackson, R. B. Photosynthetic Electron Transport in Single Guard Cells as Measured by Scanning Electrochemical Microscopy. *Plant Physiol* **1997**, *113* (3), 895-901. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.113.3.895> From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (7) Izquierdo, J.; Fernández-Pérez, B. M.; Eifert, A.; Souto, R. M.; Kranz, C. Simultaneous Atomic Force—Scanning Electrochemical Microscopy (Afm-Secm) Imaging of Copper Dissolution. *Electrochimica Acta* **2016**, *201*, 320-332. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.160>.
- (8) Iffelsberger, C.; Raith, T.; Vatsyayan, P.; Vyskočil, V.; Matysik, F.-M. Detection and imaging of reactive oxygen species associated with the electrochemical oxygen evolution by hydrodynamic scanning electrochemical microscopy. *Electrochimica Acta* **2018**, *281*, 494-501. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.115>.

PACEEP 27 : Dégagement d'oxygène en milieu alcalin à partir de spinelles Co_3O_4 supportés sur acier inoxydable

Garance Cossard^{1,2}, Elena Savinova², Éric Sibert¹, Marian Chatenet¹, Gwénaëlle Kéranguéven²

¹ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

² ICPEES UMR7515-CNRS-Université de Strasbourg, 67087 Strasbourg, France

L'électrolyse à membrane échangeuse d'anions permet de considérer l'utilisation d'une vaste gamme de catalyseurs dérivés des métaux de transition, disponibles et abondants, pour la production décarbonée d'hydrogène. Parmi ceux-ci, les aciers inoxydables et les spinelles Co_3O_4 sont deux catégories de matériaux très compétitifs pour la réaction du dégagement d'oxygène, à l'anode de l'électrolyseur. D'abord, l'acier inoxydable, a la propriété remarquable de former à sa surface des oxo-hydroxydes de nickel et de fer, en cours de fonctionnement [1]. Néanmoins, il est difficile de texturer ces aciers sous forme de nanoparticules, avec une importante surface développée, ce qui n'est pas idéale pour une utilisation en électrolyse. D'autre part, les spinelles de cobalt Co_3O_4 sont des catalyseurs efficaces et stables pour le dégagement d'oxygène, qui peuvent être synthétisés sous formes de nanoparticules par des procédés simples et maîtrisés. En revanche, la faible conductivité de ces spinelles exigent qu'ils soient déposés sur un support conducteur [2].

Il a alors été considéré de combiner les avantages de ces deux matériaux en opérant la synthèse et le dépôt des spinelles Co_3O_4 sur des fibres d'acier inoxydable par le procédé d'autocombustion [3]. Les catalyseurs obtenus à l'issue de cette synthèse présentent à leur surface un dépôt de spinelles fin et poreux (Fig. 1A). Cette porosité permet notablement d'augmenter la surface spécifique active, ce qui s'accompagne d'une augmentation des performances des catalyseurs pour le dégagement d'oxygène (Fig. 1B). Par ailleurs, les matériaux ainsi synthétisés peuvent également subir une activation suite à un cyclage en potentiel, induite par une reconstruction structurale à la surface de l'électrode (Fig. 1B). Tous ces points seront développés dans l'exposé.

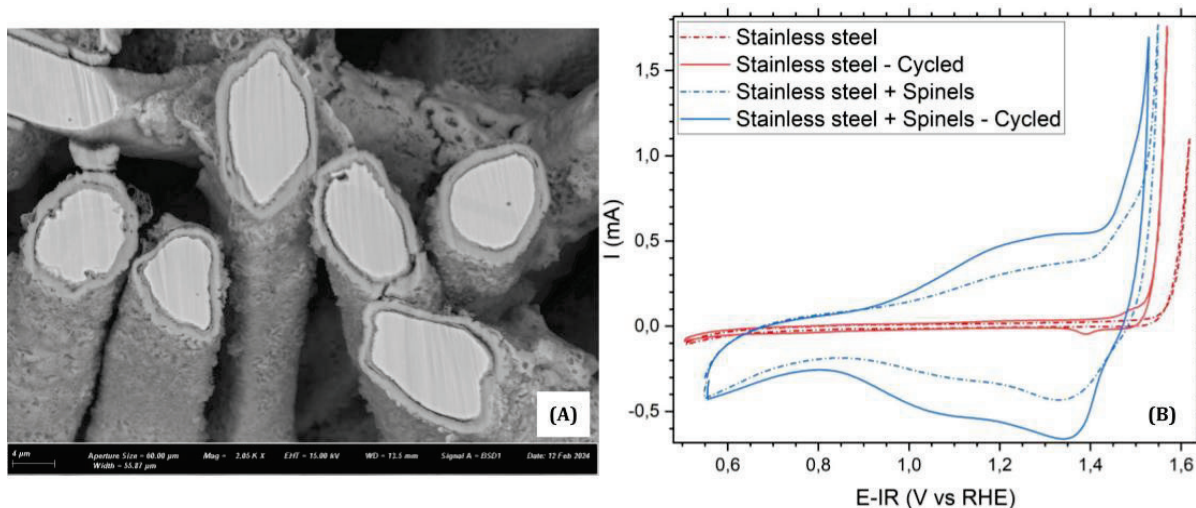


Figure 7 : (A) Micrographie MEB des spinelles supportés sur des fibres d'acier inoxydable (B) voltampérométrie cyclique de l'acier inoxydable et de l'acier inoxydable recouvert de spinelles, après et avant cyclage en potentiel (35 cycles), solution de KOH concentrée à 0,1 M et à 25°C

[1] L. Magnier et al., « Fe–Ni-based alloys as highly active and low-cost oxygen evolution reaction catalyst in alkaline media », *Nat. Mater.*, vol. 23, no 2, p. 252-261, févr. 2024, doi: 10.1038/s41563-023-01744-5.

[2] G. Kéranguéven, I. S. Filimonenkov, et E. R. Savinova, « Investigation of the stability of the boron-doped diamond support for Co_3O_4 -based oxygen evolution reaction catalysts synthesized through in situ autocombustion method », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 916, p. 116367, juill. 2022, doi: 10.1016/j.jelechem.2022.116367.

[3] L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, et G. J. Exarhos, « Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders », *Mater. Lett.*, vol. 10, no 1-2, p. 6-12, sept. 1990, doi: 10.1016/0167-577X(90)90003-5.

PACEEP 28 : Proton exchange membrane preparation with active reinforcement based on nanofibers of poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) (PPO) containing triazole functionalization

Rodrigo Schneider¹, Cristina Iojoiu², Lysandre Hourdin², Emilie Planes², Laure Lavernot², Sandrine Lyonnard³, Sara Cavaliere¹, Jacques Rozière¹, Deborah Jones¹

¹ Univ. de Montpellier, ENSCM, ICGM, 34293 Montpellier cedex 5, France

² Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

³ Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Grenoble INP, IRIG, SyMMES, 38000 Grenoble, France

Proton exchange fuel cell durability and efficiency strongly depend on membrane properties, such as high conductivity, mechanical and chemical stability. Perfluorosulfonic (PFSA)-based membrane technology can fulfill several of these requirements provided that suitable membrane supports and radical scavenger components are incorporated to ensure long-term mechanical and chemical stability respectively. Conventionally expanded polytetrafluorethylene (ePTFE) is used as a membrane reinforcement however this limits the operation temperature of fuel cells due to loss in mechanical properties at higher temperatures.

The objective of this communication is to discuss the results regarding the fabrication of proton exchange composite membranes prepared using Aquivion PFSA with active reinforcements of polymer nanofibers containing a basic nitrogen group where the development of a strong interaction ensures continuity between the fibre and the ionomer. Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) (PPO) was chemically modified with triazole propyl nitrogen group with a range of substitution degrees of from 10 - 42%. Solutions in dimethyl formamide (DMF) were used to prepare nanofiber webs by electrospinning. For the preparation of composite membranes, PPO-triazole nanofiber webs were impregnated with Aquivion (790 EW) ionomer by doctor blade casting to obtain a final membrane thickness of 16-18 μm . The final composite membrane morphology and fiber web incorporation into the ionomer matrix were examined using SEM, when expansion of the nanofiber mat web through the ionomer matrix cross-section can be observed. The strain-stress mechanical properties of the membrane indicate an increase in the Young's Modulus of the membrane containing PPO-triazole with a degree of functionalization of 42% nanofibers compared to non-supported Aquivion. In-plane conductivity at 95 °C and 95% relative humidity exceeded >200 mS/cm. We will discuss how the effect of degree of polymer functionalization influences fibre morphology and the interaction between ionomer and fibre, mechanical and proton conduction properties and the influence of the reinforcement on membrane durability in a fuel cell during open circuit voltage hold to accelerate ageing.

Acknowledgement: Financial support under the ANR PEPR Hydrogène contract 22-PEHY-0005 PEMFC95 is acknowledge with thanks.

[1] R. Sood, S. Cavaliere, D. J. Jones, J. Rozière, Electrospun nanofiber composite polymer electrolyte fuel cell and electrolysis membranes, *Nano Energy* **2016**, 26, 179.

[2] R. Sood, S. Giancola, A. Donnadio, M. Zaton, N. Donzel, J. Rozière, D. J. Jones, S. Cavaliere. Active electrospun nanofibers as an effective reinforcement for highly conducting and durable proton exchange membranes, *Journal Membrane Science* 2021, 622, 119037.

PACEEP 29 : Exploration du potentiel de la 2-vinylpyridine pour la conception de membranes échangeuses d'anions par polymérisation plasma

Costes Raphaël^{1,2}, Badaire Stéphane², Aissou Karim¹, Quemener Damien¹, Roualdès Stéphanie¹

¹ Institut Européen des Membranes (IEM), UMR 5635, Univ Montpellier, ENSCM, CNRS, Montpellier, France

² Manufacture française des pneumatiques Michelin, Rue Bleue, 63118 Cébazat, France

Les électrolyseurs et piles à combustibles alcalins sont bien moins développés que ceux fonctionnant en milieu acide, en dépit d'une meilleure cinétique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène et de la possibilité de s'affranchir de catalyseurs nobles. Ceci est dû au fait que les technologies s'appuyant sur les membranes à conduction anionique sont encore peu matures et difficiles à maîtriser, ce qui limite leur déploiement industriel. Pour remédier à cela et exploiter les avantages des réactions alcalines, il est nécessaire de développer une membrane polymère échangeuse d'anions présentant : une conductivité ionique compétitive ($\geq 10 \text{ mS.cm}^{-1}$), des propriétés mécaniques adaptées pour limiter le gonflement à l'eau et ainsi avoir une bonne gestion de l'eau jusqu'à des températures supérieures à 80°C et enfin une bonne stabilité chimique notamment à pH élevé.

Pour répondre à ce cahier des charges exigeant, la polymérisation plasma est une méthode de synthèse prometteuse [1] [2] [3] [4]. En effet, cette technique permet l'obtention de couches minces fortement réticulées reconnues pour leur stabilité mécanique, thermique et chimique. Les propriétés structurales et fonctionnelles de ces couches minces étant contrôlées par un choix étendu de précurseurs et des paramètres de synthèse particulièrement versatiles, elles peuvent être modulées à façon. En plus de ces caractéristiques, la polymérisation plasma est un procédé qui permet la croissance de membranes adhérentes sur une large gamme de substrat quel qu'il soit.

Dans cette étude, le choix du précurseur organique à polymériser s'est porté sur la 2-vinylpyridine (2VP). Il s'agit d'un précurseur innovant en polymérisation plasma qui regroupe plusieurs caractéristiques d'intérêt pour atteindre nos objectifs. Un des intérêts est relatif au groupe pyridine. En effet, l'amine de ce groupe, une fois quaternisée, peut faire office de site cationique conducteur à travers la membrane pour les ions hydroxydes. En outre, le cycle de la pyridine peut jouer le rôle d'espaceur de chaîne permettant d'obtenir un volume libre suffisant pour le transport ionique. Un autre intérêt de cette molécule est le groupement vinylique, dont le caractère labile permet d'assurer une bonne réticulation du polymère plasma. Enfin, avec un groupement vinylique en alpha de l'amine, nous espérons une bonne protection de ce site d'intérêt contre les attaques nucléophiles des groupements hydroxydes, largement reconnues comme limitantes pour les membranes alcalines.

Une première campagne de polymérisation plasma de la 2VP (à différentes puissances de décharge plasma et différentes pressions partielles de 2VP) a été menée. Des membranes filmogènes ont pu être déposées sur silicium. Ces échantillons ont été caractérisés par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les premiers résultats montrent que les couches minces sont composées d'un squelette hydrocarboné contenant des sites azotés, qu'il est possible de quaterniser. Les premières mesures SIE attestent d'une capacité de conduction ionique prometteuse.

[1] C. Zhang *et al.*, *J. Power Sources* **2011**, *196*(13), 5386 [doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.073].

[2] Z. Jiang et Z.-J. Jiang, *J. Membr. Sci.* **2014**, *456*, 85 [doi: 10.1016/j.memsci.2014.01.004].

[3] T. Dufour, *Polymers* **2023**, *15*(17), [doi: 10.3390/polym15173607].

[4] I. Levchenko, S. Xu, O. Baranov, O. Bazaka, E. P. Ivanova, K. Bazaka, *Molecules* **2021**, *26*(13), [doi: 10.3390/molecules26134091].

PACEEP 30 : Anion Exchange Water Electrolysis Using Nanofiber Composite mTPN/PBIO Membrane and Non-PGM Electrocatalysts

Rossana Gentile, Sabrina C. Zignani, Marta Zatoń, Marc Dupont, Frédéric Lecoœur, Nicolas Donzel, Angela Salanitro, Antonino S. Arico', Sara Cavaliere, Deborah J. Jones , Jacques Rozière^{1,2}

¹ICGM, Université de Montpellier, CNRS, 1919 Route de Mende, 34095 Montpellier cedex 5, France

²CNR-ITAE Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano", Consiglio Nazionale delle Ricerche

Anion exchange membrane water electrolysis (AEMWE) has recently gained great interest as a cost-effective and sustainable technology for hydrogen production. However, this technology presents several challenges related to the chemical composition, the ionic conductivity and the stability of the membrane, as well as to the HER activity and stability.

In this research work composite mTPN-based membrane with controlled 3D PBIO nanofibre reinforcement were prepared, enabling the fabrication of thin anion exchange membranes with high ionic conductivity, mechanical stability, and low gas crossover. The reinforced membranes' hydroxide ion conductivity, thermal stability, dimensional swelling in water and KOH solutions, mechanical properties, and hydrogen crossover properties were assessed and compared with non-reinforced AEMs of the same ionomer and thickness. The incorporation of the nanofibre web reinforcement prepared by electrospinning within the membrane enhances its properties, reducing hydrogen crossover and leading to superior mechanical properties, without compromising hydroxide conductivity compared to non-reinforced membranes. The MEA comprising the mTPN/PBIO membrane, using non-PGM electrocatalysts at the anode and cathode, was characterised through single-cell characterisation and displayed enhanced performance during water electrolysis experiments using non-PGM electrocatalysts.

[1] R. Gentile, S. C. Zignani, M. Zatoń, M. Dupont, F. Lecoœur, N. Donzel, A. Amel, E. Tal-Gutelmacher, A. Salanitro, A. S. Arico', S. Cavaliere, D. J. Jones, J. Rozière, *ChemSusChem*, **2024**

PACEEP 31 : An Optimization Performance of Pt_xSn_y/C Catalyst for Direct Isopropanol Fuel Cell

R. Rohib, J. González-Cobos, M. Prévot, A. Boreave, V. Meille, P. Vernoux

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

A coupled system that combines the transfer hydrogen reaction (THR) of acetone to isopropanol (IPA) with direct isopropanol fuel cells (DIFCs) offers a promising alternative to liquid organic hydrogen carrier (LOHC) technology. This approach offers advantages such as eliminating the need for H₂ gas, enhancing safety, and lowering costs¹. However, a challenge arises with IPA electrooxidation, as the Pt/C catalyst tends to deactivate at high potentials². One possible solution to this issue is the development of Pt-alloy catalysts. In this study, we synthesized PtSn/C electrocatalysts using the polyol method with varying Pt : Sn atomic ratios.

The structure the catalysts was characterized by using XRD and TEM-EDX. The XRD analysis showed that the Pt(111) plane's peak shifted to a lower angle with the introduction of Sn (Fig 1B). Additionally, the alloy structure was confirmed by TEM-EDX mapping (Fig 1C). An electrochemical regeneration protocol was performed using a three-electrode electrochemical cell to evaluate the isopropanol oxidation performance of the electrocatalysts under different operating conditions (applied potential, isopropanol concentration, cell temperature). Cyclic voltammetry (CV) observations at 25°C revealed that the isopropanol oxidation peak of the catalysts occurred at a potential of approximately 0.5 V (Fig 1D). Moreover, chronoamperometry (CA) tests showed that at high potentials (0.6 V – 0.8 V), Pt₁Sn₁/C exhibited superior performance compared to other catalysts (Fig 1E). These findings highlight that 1:1 atomic ratio of Pt : Sn enhances the catalyst's tolerance to acetone poisoning and its stability under these conditions.

Acknowledgements

The authors thank the French National Agency for funding the SAFHYR project (grant N° ANR-21-CE50-0045).

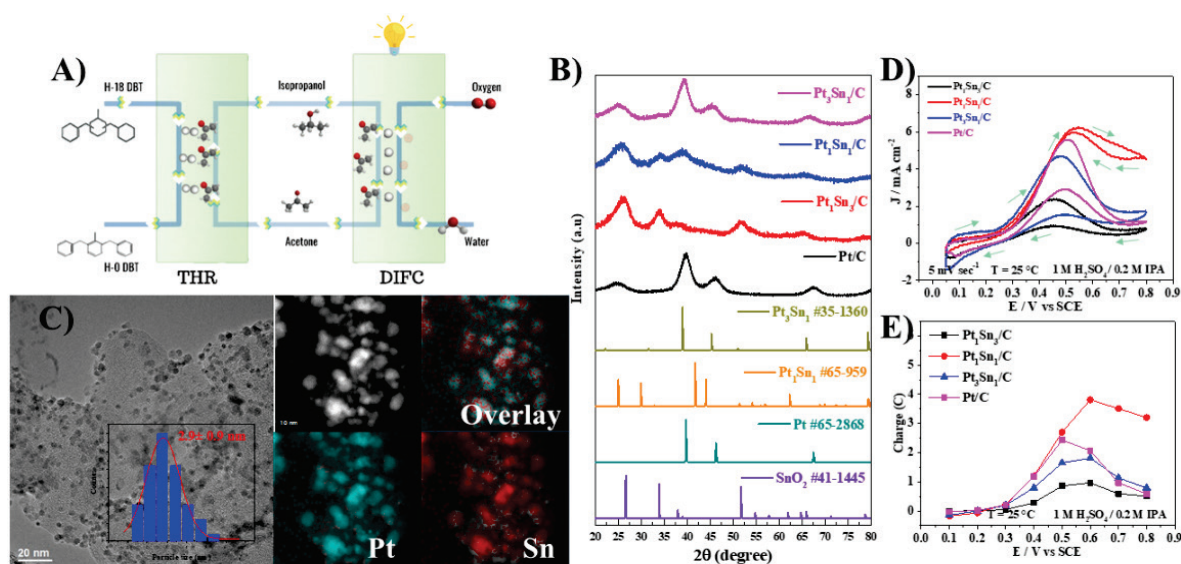


Figure 8. (A) Schematic concept of THR and DIFC coupled system. Physicochemical analysis of Pt_xSn_y/C samples (B) XRD patterns and (C) HR-TEM following EDS. Electrochemical test performance of Pt_xSn_y/C (D) Cyclic voltametries (CV) curves and (E) overall charge derived from the chronoamperometry (CA) test

References

- [1] G. Sievi, D. Geburtig, T. Skeledzic, P. Khanipour, Energy Environ. Sci. 2019, 12, 2305J.
- [2] Hauenstein P., Seeberger D., Electrochem. Comm. 2020, 9, 106786.

PACEEP 32 : The Role of Microscopy and Automated Data Processing in Development of Fuel Cells and Electrolyzers

J. Jankovic¹, M. Batool, A. Godoy, S. Pedram, O. Sanumi, M. Birnbach, R. Larose

¹ *Materials Science and Engineering Department and the Center for Clean Energy Engineering
University of Connecticut, USA*

Corresponding author: jasna.jankovic@uconn.edu

With the recent trends in hydrogen technologies, scale-up fabrication of membrane electrode assemblies (MEAs) for the electrochemical systems such as fuel cells and electrolyzers is gaining significant attention. Companies and researchers are focusing on diverse large-scale electrode fabrication processes, such as roll-to-roll and screen-printing. However, optimizing such processes is not trivial, and a number of parameters, including but not limited to catalyst type, solvent, ink mixing, electrode coating and drying, play a role in the quality of the final product. Correlations between the fabrication parameters and resulting electrode microstructure, properties and performance are important to understand, in order to better control the processes. Imaging and spectroscopy techniques play an important role in this understanding, starting from catalysts, inks and all the way to the electrodes. Information about the catalyst and ionomer distribution, contact area between components, catalyst particle and agglomerate size, pore size distribution, component connectivity are parameters that are crucial for the efficiency of the catalyst layers in these devices. However, even though often characterized, most of these parameters are rarely quantified.

In this talk, a plethora of advanced characterization techniques will be discussed as integrated with the quantification approaches to provide correlations between the MEA structure and their performance in fuel cells and electrolyzers. An advanced, automated quantification approach will be described and examples of its use provided. Examples will be given from a collaborative work within a US-German network Overall Research on Electrode Coating Processes (OREO).

PACEEP 33 : Etude numérique du comportement mécanique irréversible de la couche de diffusion des gaz sous compression cyclique

Fabien Mons-Quendo¹, Jean-François Blachot¹, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier¹, Sébastien Kawka¹, Christophe Carral², et Patrice Mele²

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten DEHT, 38000, Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI 380000 Grenoble, France

La pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) est une solution prometteuse pour le remplacement des moteurs à combustion, notamment dans le domaine des transports. Actuellement, plusieurs axes de recherches sont nécessaires pour permettre le déploiement de cette technologie : baisser son coût et augmenter sa durabilité et ses performances ¹.

Un des leviers d'amélioration des performances est la compréhension fine du comportement mécanique des matériaux, et notamment de la couche de diffusion des gaz. Ce matériau gouverne le comportement mécanique lors du serrage de pile, et son rôle est crucial dans l'optimisation des performances. La couche de diffusion des gaz doit assurer une bonne conductivité électrique et thermique, une distribution homogène des réactifs sur les couches actives tout en permettant une gestion optimale de l'eau produite par la réaction électrochimique. Elle est généralement d'un papier de fibres de carbone. Elle est sensible à la compression, ce qui amène à des modifications irréversibles de son comportement mécanique ainsi que de ses propriétés physiques, que son épaisseur ou sa porosité ^{2,3}. De plus, il a été montré que le contrôle du serrage de la pile avait un impact direct sur les performances avec l'existence d'un optimum de compression ^{4,5}. Dans cette étude, l'implémentation dans un logiciel d'éléments finis du comportement irréversible de la couche de diffusion des gaz sous compression est proposée via une nouvelle loi élasto-plastique développée à partir d'un modèle analytique basé sur les équations Van Wyk-Toll ⁶. Cette loi est ensuite comparée d'une part au modèle analytique et d'autre part à des essais de compressions cycliques expérimentaux pour trois types de GDL (Figure 1). L'excellent accord obtenu entre les résultats théoriques et expérimentaux a permis d'implémenter la loi élasto-plastique dans le code d'éléments finis pour prédire le niveau de contraintes se développant lors du serrage de la PEMFC puis lors de son fonctionnement ainsi que de l'influence de la pré-contrainte imposée lors de l'assemblage membrane électrode. Les résultats montrent l'importance de prendre en compte l'évolution de la déformation irréversible de la GDL pour minimiser le niveau de contraintes dans la PEMFC ⁷ et ainsi optimiser sa durabilité ⁷.

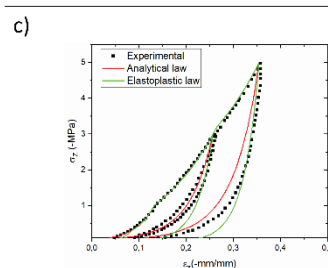
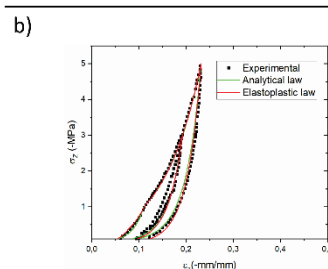
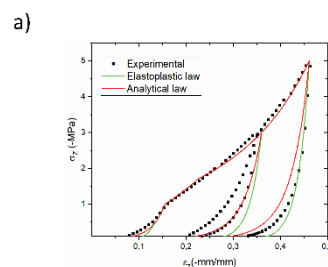


Figure 9 : Comparaison du modèle numérique en compression avec le modèle analytique et les essais expérimentaux pour différents GDL a) Sigracet 22BB b) Freudenberg H23C7 c) Toray H060

1. U. S. D. O. E. Hydrogen Program Plan, (2020).

2. S. Escribano, J.-F. Blachot, J. Ethève, A. Morin, and R. Mosdale, *Journal of Power Sources*, **156**, 8–13 (2006).

3. P. K. Koorata and S. D. Bhat, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 5570–5579 (2021).

4. A. El-kharouf and R. Steinberger-Wilckens, *Fuel Cells*, **15**, 802–812 (2015).

5. G. Hu et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1358–1371 (2019).

6. C. Carral and P. Mele, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 23348–23359 (2022).

7. F. Mons-Quendo et al., *J. Electrochem. Soc.* (2024) <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ad5a3f>.

PACEEP 34 : Molecular simulations of nanoporous carbon-based electrocatalyst performance for H₂ production

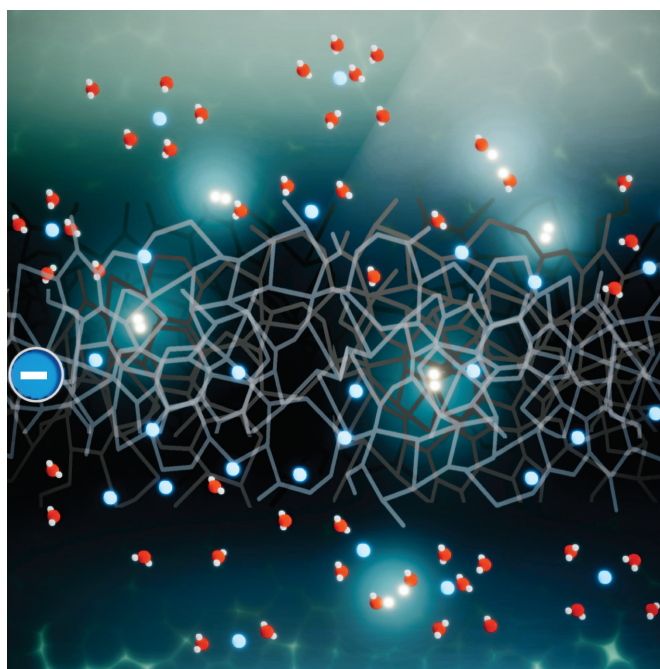
Romain Dupuis¹, Javier Quílez-Bermejo², Alain Celzard², Katerina Ioannidou¹, Vanessa Fierro², Roland Pellenq³

1 LMGC, CNRS-Université de Montpellier, CNRS, 34090, Montpellier, France.

2 IJL, CNRS-Université de Lorraine IJL, 88000, Épinal, France.

3 IEM, CNRS-Université de Montpellier, CNRS; 34090, Montpellier, France.

This work focusses on the modeling of H₂ production assisted with porous carbons in a supercapacitor device configuration using a realistic model of electrodes texture. Using reactive meta-dynamics simulations in the constant voltage (N, V, T, Velec) ensemble, we reveal the synergic charge coupling between the electric double layer (EDL) at the external electrode surface or that of mesopores in contact with the electrolyte and sub-nanopores that are able to dock bare ions and induce a global electric charge redistribution toward topological and chemical defects such as surface species. In turn, this surface over-charging (induced by in-nanopores ion docking) that is the consequence of the electrode voltage polarization) leads to an ionic strength increase of the surface electric double layer (EDL) that is nanometric in thickness. Surface EDL then becomes the location of global strong electrostatic field that is able to induce chemical reactions such as electrolysis and cathodic H₂ production and can be seen as nanoreactor. Hence, this “reinforced” EDL leads to a boosted the hydrogen evolution reaction (HER) efficiency, in line with experimental results. This study reveals the crucial catalytic impact of ion docking, elucidating the fundamental mechanisms governing carbon-based electrocatalysis that is due to a collective, global, reinforced surface-polarization EDL effect initiated from carbon nanopores.



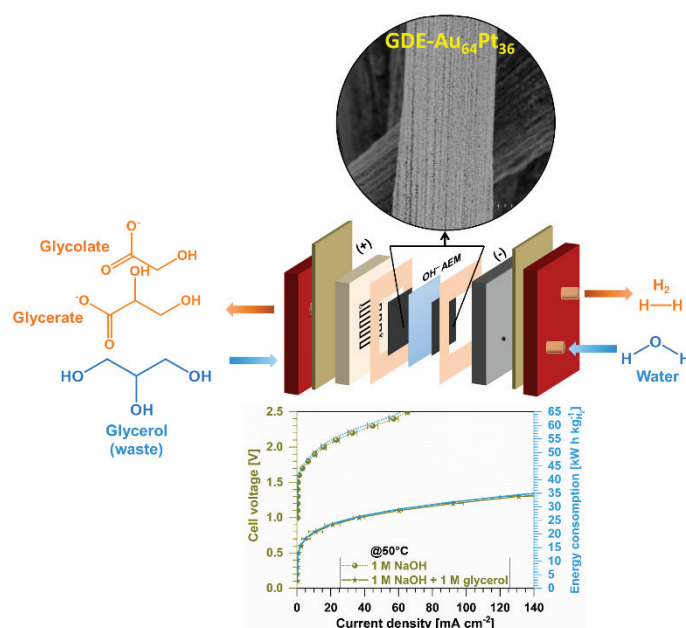
PACEEP 35 : Ultra-low metal loading Au-Pt electrocatalysts in glycerol-fed low-energy electrolyzer for hydrogen production

Zahra Hagheh Kavousi,^{1,2} Loyal Abdallah,¹ Massomeh Ghorbanloo,² David Cornu,¹ Mikhael Bechelany¹ and Yaovi Holade¹

1. *Institut Européen des Membranes, IEM, UMR 5635, Univ Montpellier, ENSCM, CNRS, Montpellier, France*
2. *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran
zahra.hagheh-kavousi@umontpellier.fr*

Water electrolysis is increasingly seen as a viable solution for meeting the world's growing energy needs and mitigating environmental issues. An inventive strategy to mitigate the energy requirements involves substituting the energy-intensive oxygen evolution reaction (OER) with biomass-derived organic molecule electrooxidation (glycerol, ethanol, glucose).^[1,2] Nonetheless, the synthesis of electrocatalysts for controlling the selectivity towards added-value chemicals at the anode and efficient H₂ generation at the cathode remains a critical bottleneck.^[2]

Herein, we implemented a galvanostatic electroshock synthesis approach to control the reduction kinetics of Au(III) and Pt(IV) to grow ultra-low amount of gold-platinum alloys (12-26 $\mu\text{g}_{\text{metal}} \text{cm}^{-2}$) on a gas diffusion electrode (GDE) for glycerol-fed hydroxide anion exchange membrane based electrolyzer. The symmetric GDE-Au_{100-x}Pt_x||GDE-Au_{100-x}Pt_x systems showed a notable improvement in electrolyzer performance (GDE-Au₆₄Pt₃₆ = 201 mA cm⁻²) as compared to monometallic versions (GDE-Au₁₀₀Pt₀ = 18 mA cm⁻², GDE-Au₀Pt₁₀₀ = 81 mA cm⁻²). Chromatography analysis underscores the critical importance of operation method (galvanostatic vs potentiostatic) for the efficient conversion of glycerol into high-value-added products. Regarding the electrical energy required to produce 1 kg of H₂ for such an electrolyzer fed at the anode with glycerol, our results confirm a drastic decrease when compared with conventional water electrolysis.



[1] Y. Holade, N. Tuleushova, S. Tingry, K. Servat, T. W. Napporn, H. Guesmi, D. Cornu, K. B. Kokoh *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3071-3112.

[2] C. Lamy, T. Jaubert, S. Baranton, C. Coutanceau *J. Power Sources.* **2014**, *245*, 927-936.

PACEEP 36 : Ni-based catalysts for the selective electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural

I.R. Garduno-Ibarra, S.A.H. Ebrahim, Z. Yan, A. Boreave, F. Dappozze, J. González-Cobos, V. Meille, M.S. Prévot, L. Retailleau-Mevel, P. Vernoux

Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR5256, *Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon*, Villeurbanne, F-69100, France.

Alkaline water electrolyzers are high energy intensive process mainly because of the thermodynamic and kinetic limitations of the Oxygen Evolution Reaction (OER) at the anode. An alternative is to replace this sluggish reaction by the electrochemical oxidation of renewable organic molecules stemming from the pre-treatment of lignocellulosic biomass. Indeed, the thermodynamic oxidation potentials of these molecules are significantly lower than that of OER. 5-hydroxymethylfurfural (HMF) stands out for its adding-value potential since its selective electrooxidation can produce 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), a precursor of bioplastics [1]. Ni-based materials are widely investigated for the HMF electrooxidation (HMFER) in alkaline conditions. Nevertheless, the redox transition from Ni(II) to Ni(III) (from Ni(OH)₂ to NiOOH), which drives the oxidation of HMF, is only initiated at potentials exceeding 1.3 V vs RHE. This study aims to investigate the impact of alloying Ni with on the HMFER.

Catalysts were prepared by chemical reduction [2] at room temperature of chloride precursors dissolved in ethanol using sodium borohydride, following by an impregnation step on a carbon support (Vulcan XC-72). Carbon supported Ni and Ni_xCu_{1-x} nanoparticles were synthesized with varying Ni loadings ranging from 9 to 16 wt.% for monometallic samples and different Ni/Cu atomic ratios for bimetallic catalysts. All these catalysts were deeply characterized by different techniques (XRD, XPS, SEM, TEM, Raman...). Their electrochemical properties were investigated in mild alkaline conditions (pH = 12.7) using a three-electrode cell, aiming to gain insight into the Ni(II)/Ni(III) electrochemical transition, the competition between HMFER and OER and were compared to commercial Ni catalysts. Furthermore, The HMF electrooxidation was investigated in a 3-electrode H-type cell at 25°C through cyclic voltammetry and chronoamperometry experiments coupled with HPLC and μ GC analysis. TEM analysis revealed that catalysts contain long nanometric-based nanofibers well dispersed on the C support, leading to high electrochemical performances. The alloying of Ni with Cu seems to hinder the OER and improve the FDCA Faradaic efficiency compared to pure Ni catalysts. This study offers significant insights into the influence of Cu on the electrochemical characteristics of Ni under mild alkaline conditions, shedding light on its activity, selectivity, and stability in the selective electrooxidation of HMF to FDCA.

Acknowledgments

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

[1] K.-R. Hwang, W. Jeon, S. Y. Lee, M.-S. Kim, Y.-K. Park, *Chem. Eng. J.* **2020**, *390*, 124636.

[2] E. Cossar, A.O. Barnett, F. Seland, E.A. Baranova, *Catalysts*, 2019, *9*, 814.

PACEEP 37 : Molecular Dynamics for Electrode | Electrolyte Interfaces

Jules Wolff^{1,2} ; **Iuliia V. Voroshylova³** ; **Maria N. Cordeiro³** ; **Laurent Ruhlmann²** ; **Pierre-Antoine Bonnefont³** ; **Alain Chaumont⁵** ; **Tristan Asset¹**

(1) ICPEES, UMR 7515 CNRS-ECPM-Université de Strasbourg, 25, rue Becquerel, 67087, Strasbourg Cedex 2, France

(2) Institut de Chimie, UMR 7177, CNRS-Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67000, Strasbourg, France

(3) LAQV@REQUIMTE, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Departamento de Química e Bioquímica, Rua do Campo Alegre, 4169-007, Porto, Portugal

(4) University Grenoble Alpes, University of Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

(5) Université de Strasbourg, Faculté de Chimie, UMR7140, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex (France)

Electrochemistry examines chemical transformations driven by electron exchanges at electrode | electrolyte interfaces. The electrode acts as both an electron conductor and an active material, while the electrolyte serves as an ionic charge carrier. Reactions are induced by an electric potential applied between two electrodes, which incidentally forms an electrochemical double-layer (EDL) at the interface. The EDL, characterized by the rearrangement of charged species near the electrode, is most described by the Gouy-Chapman-Stern model. However, this model has limitations and does not fully account for the contributions of ions, solvents, and metallic properties. Additionally, experimental observation of the EDL is challenging. Thus, computational chemistry tools, in particular Constant Potential Molecular Dynamics, may offer valuable insights. Recent advancements, such as the MetalWalls software, have enhanced our ability to better understand charged surfaces and electrode materials, especially the dynamics of cations near the electrode (**Figure 1**). This study aims to use MetalWalls to study the impact of cations on the EDL in alkaline media on platinum electrodes, with implications for hydrogen-related technologies. This new software and the accompanying model provide a foundation for understanding the complex electrochemical reactions at the interface. Our experiments on the Pt(111) allowed us to detect several trends induced by the cations in the charge distribution at the interface and within the electrode, as well as on water mobility. These findings could be used to rationalize activity variations observed in various electrochemical reactions.

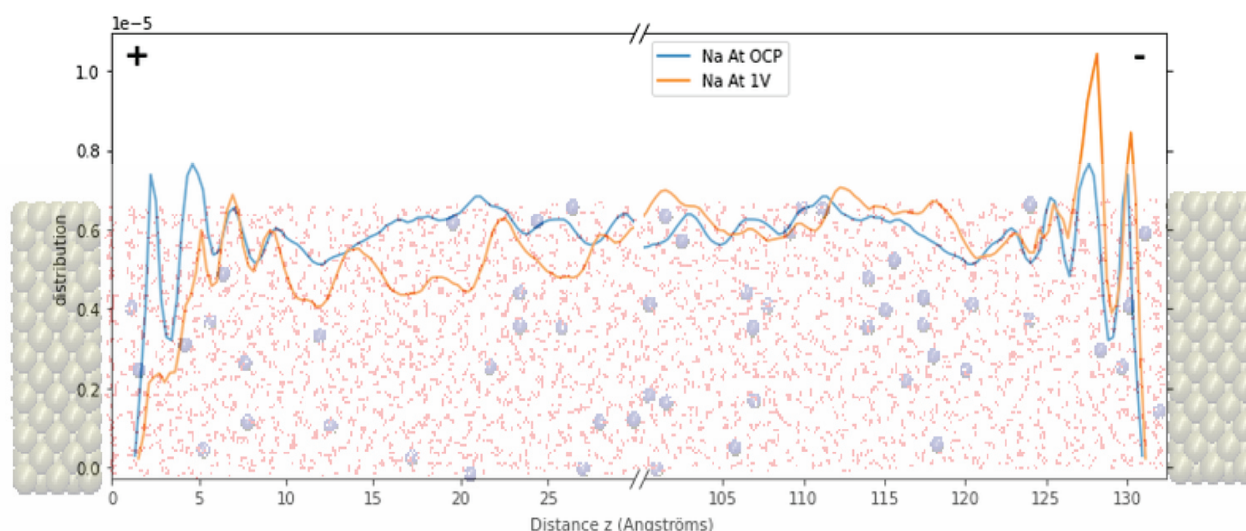


Figure 1. Normalised distribution of Na⁺ ions in 1M NaOH at Open circuit potential corresponding to 0V applied (in blue) and at 1V applied (in orange) between 2 Pt(111) electrode of 5 layers each.

PACEEP 38 : La Méthode *Dip-and-Pull* en Spectroscopie de Photoémission par Rayons X : Défis et Atouts pour l'Electrocatalyse

Amandine Brige^{1,3}, Benjamin Rotonelli¹, Alexandr Oshchepkov¹, Angel Bosch Cruz³, Antoine Bonnefont⁴, Alexander Yaroslavtsev⁵, Robert Temperton⁵, Andrey Shavorskiy⁵, Fabrice Bournel^{2,3}, Elena Savinova¹, Jean-Jacques Gallet^{2,3}, Tristan Asset¹

(1) ICPEES, UMR 7515 CNRS-ECPM-Université de Strasbourg, 25, rue Becquerel, 67087, Strasbourg Cedex 2, France

(2) Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Route départementale 128, 91190, Saint-Aubin, France

(3) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement (LCPMR), 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

(4) Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering and Management), LEPMI, 38000 Grenoble, France

(5) MAX IV Laboratory, Lund University, Box 118, 221 00 Lund, Sweden

Il est indispensable d'identifier des méthodes qui présentent une sensibilité à la chimie de surface compatible avec l'électrocatalyse, afin de pouvoir identifier les transformations qui ont lieu, durant la réaction, à l'interface électrode | électrolyte. Ces méthodes sont rares, mais, parmi elles, la spectroscopie photoélectronique à rayons X utilisée dans une configuration « dip-and-pull », telle que celle disponible à la ligne HIPPIE à MAX IV, a un potentiel tout particulier. Ici, nous nous intéressons tout d'abord à la méthode en tant que telle, avant de discuter ses défis, ses limites (en particulier pour la compréhension de la structure de l'électrolyte à l'interface réactionnelle), ainsi que ses perspectives uniques, en particulier pour suivre l'état de surface de matériaux non-nobles ayant un fort potentiel pour l'électrolyse alcaline à basse température, tel que le nickel (voir **Figure 1**).

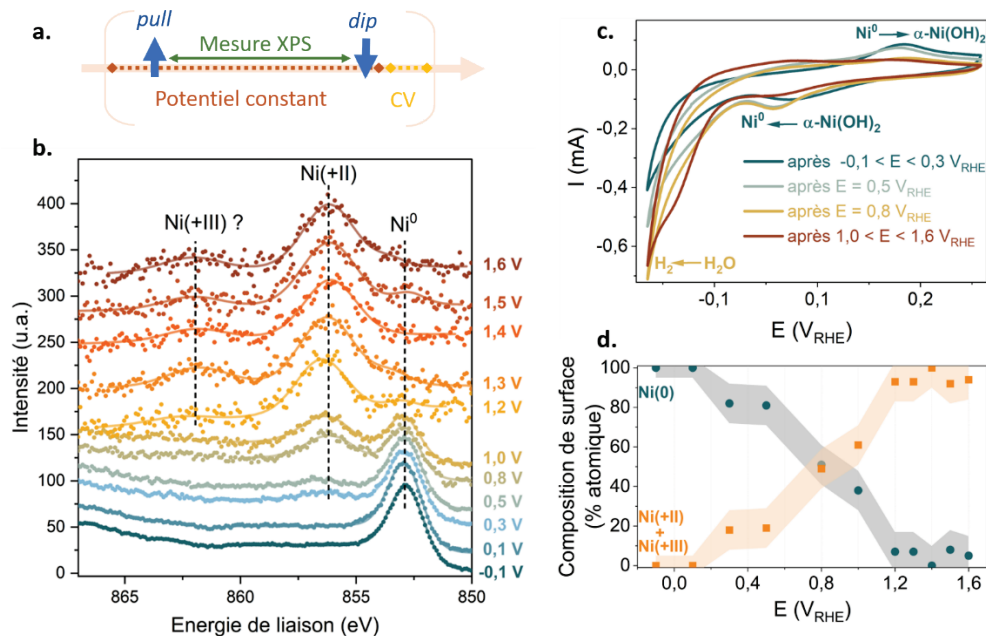


Figure 1. Evolution de l'état de surface du nickel en fonction du potentiel appliqué (électrolyte = 0.1 M KOH) : (a) illustration de la procédure expérimentale ; (b) spectre XPS de la région Ni 2p_{3/2} à différents potentiels. Les points correspondent aux données expérimentales, et la ligne au fitting préliminaire ; (c) voltampérogrammes représentatifs de différents états de surface (obtenus après divers traitements électrochimiques) ; (d) analyse quantitative des différents degrés d'oxydation de la surface de nickel, basée sur les ratios des aires de chaque pic.

PACEEP 39 : Complexe de Fer pour une application en pile à combustible à cathode à flux régénérable

**Wissam El Harrati,(1) Rémi Bacabe,(1) Deborah Jones,(1) Jacques Rozière (1) Sara Cavaliere,(1)
Julien Thuilliez,(2) Pierre-Yves Blanchard(1)**

(1) ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier France
(2) Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23 Place des Carmes
Déchaux, 63000 Clermont-Ferrand, France
wissam.el-harrati@umontpellier.fr

La pile à combustible à membrane d'échange de protons (PEMFC) est l'un des candidats pour produire de l'énergie propre et durable. Le principal problème pour la commercialisation des piles à combustible reste le coût des composants, notamment dû à la forte quantité de platine à la cathode. Le domaine des piles à combustible tend à se diversifier, notamment avec le développement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) non conventionnelle comportant un flux redox à la cathode (Chemically Regenerative Redox Fuel Cell CRRFC).¹ Cela inclut la combinaison d'une anode d'une PEMFC et d'une cathode modifiée d'une batterie à flux redox.

À la cathode, un flux aqueux contenant une espèce redox passe à travers une électrode poreuse où la réduction électrochimique non catalytique des espèces redox se produit. Ensuite, la forme réduite du catholyte est distribuée vers un régénérateur où elle est chimiquement réoxydée par l'oxygène de l'air. La régénération par le dioxygène d'un médiateur redox a lieu dans un réservoir supplémentaire extérieur à la pile (régénérateur) ce qui complexifie le système. Néanmoins, la cathode ne contient plus de platine permettant de diminuer les coûts. De plus la stabilité physique et chimique de la membrane est grandement améliorée grâce à un maintien de l'hydratation de la membrane et l'absence d'espèces radicalaires réactives à proximité de cette dernière.

Le défi consiste donc à déterminer le médiateur redox approprié avec un potentiel redox élevé et une cinétique de transfert d'électrons rapide. Il nécessite un processus de régénération rapide, ainsi qu'une bonne stabilité et solubilité en milieu acide et à différentes températures (20-80°C).

Pour cela, le travail porte sur l'étude de différents complexes notamment des complexes de fer présentant plusieurs possibilités de chélation, permettant ainsi de modifier les propriétés physico-chimiques du médiateur afin de répondre aux critères spécifiques de ce dispositif. Les médiateurs redox ont ensuite été testés dans un banc de pile à combustible spécifique et ont permis d'accéder aux performances.

Références :

[1] Tolmachev, Y. V.; Vorotyntsev, M. A. Russ. J. Electrochem. 2014, 50, 403

PACEEP 40 : Numerical study of a hydrogen dilution effect on the performance of PEMFC fuel cell

**BENHAMAD Maha¹, TARDY Erwan¹, KAMARA Konakpo Parfait¹, DRUART Florence¹
SVECOVA Lenka¹, DESEURE Jonathan¹**

¹ Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble-INP, EIP- LEPMI, 38000 Grenoble, France

PEM Fuel cell (PEMFC) systems require pure hydrogen as anodic fuel for its operation. Only few papers focused on the effects of the presence of an inert gas in the hydrogen on the performance of a PEMFC can be found in the literature based either on experimental or numerical studies [1-3]. In this study, the hydrogen dilution with different concentrations of inert gases, such as CO₂, CH₄, Ar and N₂, has been studied by a numerical simulation. A single cell with a 25 cm² electrode area and GDLs covered by a microporous layer (MPL) and two catalyst layers (CLs) was simulated. The fuel cell operates at 70°C and 1 atm with relative humidity of 50%. A three-dimensional, steady-state model for a PEMFC cell was simulated using COMSOL Multiphysics 6.2. In this work, the secondary current distribution interface was used for modelling the conservations equations in the ionic and electrode phases. Free and porous media flow and transport of concentrated species interfaces are considered for modelling the gas flow channel, GDL, MPL and CLs in the anode and cathode sides.

In a second step, an analytical model was performed to study the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of hydrogen dilution effect with N₂ and CO₂. The results were validated by a comparison with an experimental study performed in parallel to the modelling under the same operation conditions. Figure 1 presents the numerical results of the developed model for hydrogen dilution (H₂:70% and X_i:30%). Compared to the experimental and numerical results for pure hydrogen, the current density decreases when hydrogen is diluted. The polarization of H₂ diluted with N₂ is significantly higher than the H₂ diluted with the other inert gases (approx. 1.3 A/cm²).

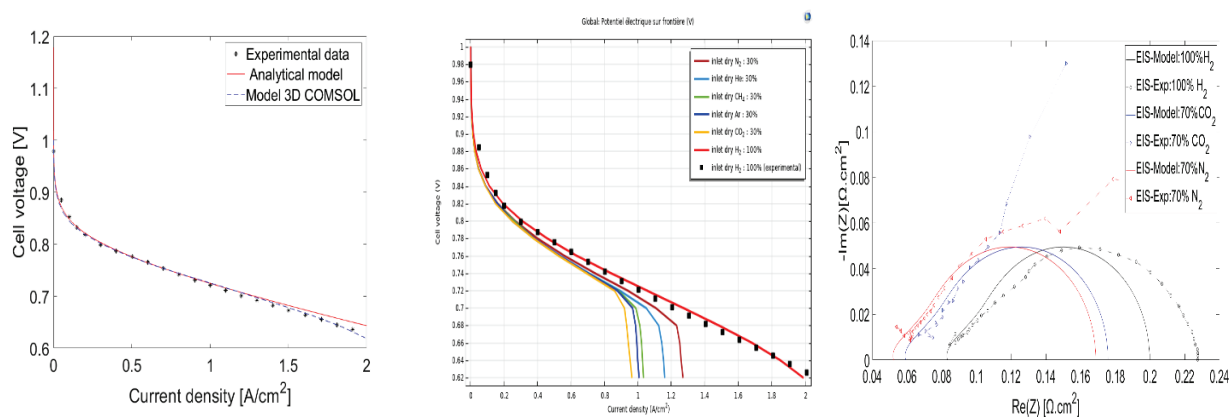


Figure 1 : Comparison of experimental, simulation and analytical results.

Key words : PEMFC, hydrogen dilution, microporous layer (MPL), catalyst layers (CL), COMSOL Multiphysics.

References :

- [1]. Y. Bultel, K. Wiezell, F. Jaouen, P. Ozil, G. Lindbergh, Investigation of mass transport in gas diffusion layer at the air cathode of a PEMFC, *Electrochimica Acta* 51 (2005), 474-488.
- [2]. M. Boillot, C. Bonnet, N. Jatroudakis, P. Carre, S. Didierjean, F. Lapique, Effect of Gas Dilution on PEM Fuel Cell Performance and Impedance Response. Wiley Online Library, *Fuel Cells Vol 6* (2006), 31-37.
- [3]. Sunhoe Kim, S. Shimpalee, J.W. Van Zee, The effect of reservoirs and fuel dilution on the dynamic behavior of a PEMFC. *Journal of Power Sources* 137 (2004), 43-52.

PACEEP 41 : Bipolar Plates for PEM Fuel Cells: Aluminum and Stainless Steel coated via Physical and Chemical Processes

Dechamps Marie¹, Haye Emile², Lafort Adeline³, Lucas Stéphane², Job Nathalie¹

¹ *University of Liège, Department of Chemical Engineering – Nanomaterials, Catalysis, Electrochemistry, Building B6a, 4000, Liège, Belgium*

² *University of Namur, LARN-NISM, 61 Rue de Bruxelles, 5000, Namur, Belgium*

³ *AC&CS CRM Group, Allée de L'Innovation 1, B57 Quartier Polytech 3, 4000, Liège, Belgium*

PEM fuel cells (FCs) convert hydrogen and oxygen into water, releasing electricity. Bipolar plates are the key components that are responsible for the distribution of gas and the recovery of the electric current, while simultaneously supporting the catalytic layer. For long-term operation, these plates must resist to acidic, humid environment and relatively high temperatures without significant degradation of their properties, especially their electrical conductivity. In addition, for mobile applications, the plates' weight is critical, as they account for over 80% of the device weight. The use of lighter substrates can significantly reduce the overall system weight. As a result, current FCs use thin coated stainless plates. One possibility is to replace stainless steel by aluminum.

Technologies such as Physical Vapor Deposition (PVD) and wet chemistry are currently used for the coating of bipolar plates. PVD, especially magnetron sputtering, provides high-quality, thin coatings with minimal environmental impact. Wet chemistry methods provide precise control over coating thickness and composition. However, challenges remain for large-scale implementation of durable, high-performance coatings. The use of aluminum substrates is challenging due to Al_2O_3 formation, which affects conductivity. It is also important to enhance the coating adhesion through optimized interface and surface preparation to avoid delamination either during the channel formation by hydroforming or upon FC use. Additional challenges include minimizing defects in the coating since those can affect the resistance to corrosion, and decreasing contact resistance between the plate and the Gas Diffusion Layer.

Following the results obtained in a previous project, in which a coated stainless steel solution was developed, this PhD project aims to replace stainless steel with an aluminum substrate to reduce the PEM's weight and volume. The goal is to develop and optimize lightweight, strong and economically viable bipolar plates for PEM fuel cells, by combining vacuum techniques (PVD) and wet chemistry processes.

PACEEP 42 : Synthesis and Characterization of optimal OER Electrocatalysts for Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis

JOUINI Oumeima^{1,2*}, ALBACHA Serge², EL ROUBY Waleed², ASSAUD Loïc¹ and MILLET Pierre^{1,2}

¹ ERIEE–ICMMO, UMR 8182, 17 Avenue des Sciences, 91190 Orsay, France.

² ELOGEN, 8 Avenue du Parana, 91940 Les Ulis, France.

* corresponding author : oumeima.jouini@universite-paris-saclay.fr

Hydrogen (H₂) production via Proton Exchange Membrane Water Electrolysis (PEMWE) technology is one of the most promising processes for the future of sustainable development (nearly zero-carbon emission) specially when combined with renewable power sources [1]. However, the effective implementation of this technology in the actual market still faces some acute challenges, the most critical of which is the high cost of its Platinum Group Metals (PGMs)-based electrocatalysts. Currently, Iridium oxide (IrO₂) is employed as anodic electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction (OER) [2]. Due to its scarcity and expensiveness, several strategies to reduce the amount of IrO₂ PEMWE cells are proposed, including the optimization of the morphology and particles size in order to maximize its electroactive surface area [3,4]. Here, we report the synthesis of Ir-based electrocatalyst into two distinct structures by two different methods, (i) spheroids via spray drying and (ii) fibers via electrospinning. The pure rutile, nanosized (< 20 nm), needle shaped IrO₂ formed on the wall surface of ultra-porous hollow micro-spherical polymeric sacrificial template of different sizes (e.g. few tenth of nm to few μm) are obtained via the spray drying synthesis method, while a mixture of metallic Ir and IrO₂ nanofibers (< 50nm) are synthesized by electrospinning preparation method. The prepared OER catalysts are characterized electrochemically in conventional three electrodes configuration and their performances are compared to commercial IrO₂.

The IrO₂ spheroids of 34 m².g⁻¹ surface area deliver the best OER performance with the lowest overpotential of 329 mV (vs. 393 mV and 391 mV in the case of Ir/IrO₂ nanofibers and IrO₂ commercial, respectively) at 10 mA.cm⁻² in 0.5 mol/L H₂SO₄ and the lowermost Tafel slope of 72 mV.dec⁻¹ (vs. 94 mV.dec⁻¹ and 104 mV.dec⁻¹ in the case of Ir/IrO₂ nanofibers and IrO₂ commercial, respectively).

Keywords: nanosized OER electrocatalyst, Ir/IrO₂, PEM water electrolysis, spray drying, electrospinning.

[1] Chatenet M, Pollet BG, Dekel DR, Dionigi F, Deseure J, Millet P, et al. Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. *Chem Soc Rev* 2022;51:4583–762. <https://doi.org/10.1039/d0cs01079k>.

[2] Li L, Wang P, Shao Q, Huang X. Recent Progress in Advanced Electrocatalyst Design for Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials* 2021;33:2004243. <https://doi.org/10.1002/adma.202004243>.

[3] Chourashiya MG, Urakawa A. Solution combustion synthesis of highly dispersible and dispersed iridium oxide as anode catalyst in PEM water electrolysis. *J Mater Chem A Mater* 2017;5:4774. <https://doi.org/10.1039/C6TA11047A>.

[4] Povia M, Abbott DF, Herranz J, Heinritz A, Lebedev D, Kim B-J, et al. *Operando* X-ray characterization of high surface area iridium oxides to decouple their activity losses for the oxygen evolution reaction. *Energy Environ Sci* 2019;12:3038–52. <https://doi.org/10.1039/C9EE01018A>

PACEEP 43 : Development of experimental methodologies for PEMFC cold starts

Léna Rigny^{1,2}, Jean-François Blachot², Christophe Carral¹, Nicolas Charvin¹, Florence Dubelley¹, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier², Corine Bas¹

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

² Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38000 Grenoble, France

As part of the France 2030 program, decarbonation of industry, and in particular the development of hydrogen in the automotive sector is one of the main objectives for reducing greenhouse gases [1]. Thus, the DURASYS-PAC project is born, supported by PEPRH2. Its purpose is to study **the durability of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) for heavy mobility**. It targets a start-up inferior to 30 seconds, at temperatures as low as -30°C associated to a durability superior to 20000 hours [2]. This work focuses on the identification of degradation of PEMFC materials during cold starts. One aspect of this study is to carry out passive hydrothermal ageing, i.e. without fuel cell operation, in order to study degradation caused specifically by the effects of cold starts.

To carry out passive hydrothermal ageing processes representative of stack conditions, systems controlling mechanical stress, humidity and temperature applied to a PEMFC have been developed. The first one is a cell enclosing a Membrane Electrode Assembly (MEA), subjected to controlled stress, regulated temperature, supplied with humidified nitrogen and connected to a potentiostat Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The second one, shown in *Figure 1*, allows to simulate the mechanical compression of a cell. It is dedicated cross-sectional observations of the MEA after placement in various environments.

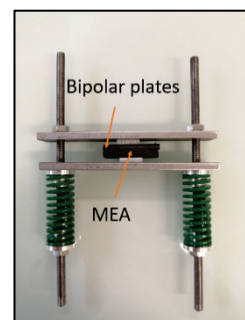


Figure 1: Mechanical compression system for passive hydrothermal ageing

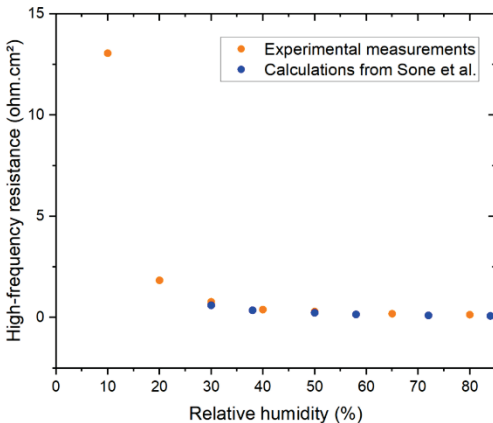


Figure 2: Evolution of high-frequency resistance measured on an MEA as a function of relative humidity – Experimental comparison and from calculations based on Sone et al. [3]

Cell characterisation methodologies under development to follow the degradation of MEA materials and interfaces during ageing, such as morphological, mechanical, electrochemical and physico-chemical characterisations. As shown in *Figure 2*, EIS results can be related to membrane wetting at different humidities in the surrounding atmosphere. Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis allows to study the melting and crystallization of water. As well, microscopic cross-sectional observations show the interfaces of the MEA, while peeling will enable to study variations in the adhesion of the multilayers. Moreover, an X-ray tomography capsule is developed to perform in-situ ageing and to observe its consequences in three spatial dimensions with high resolution.

The identification of degradation markers will then enable us to define mitigations adapted to the cold starts of a PEMFC.

[1] 'France 2030', elysee.fr. Accessed: May 16, 2024. [Online]. Available: <https://www.elysee.fr/emmanuel-macron/france2030>

[2] 'DURASYS-PAC', Pepr Hydrogène. Accessed: Mar. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.pepr-hydrogene.fr/projets/durasys-pac/>

[3] Y. Sone, Y. Ariyama, M. Uno, H. Naito, and H. Ino, 'Proton Conductivity of the Reinforced Perfluorinated Membrane as a Function of Temperature and Humidity', *Electrochemistry*, vol. 75, no. 2, pp. 197–200, 2007, doi: 10.5796/electrochemistry.75.197.

PACEEP 44 : Supported Iridium Electrocatalysts by Atomic Layer Deposition for PEM Water Electrolysis

Romain Platel¹, Nicolas Donzel¹, Fabien Dufour², Sara Cavaliere¹, Jacques Rozière¹, Deborah Jones¹

¹*ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier cedex 5, France*

²*MFP Michelin – Centre de Technologies de Ladoux, 23 place des Carmes-Déchaux, 63040 Clermont-Ferrand, France*

As the harnessing of renewable energy continues to rise, there is a growing need for efficient electrocatalysts to split water and produce hydrogen. Iridium and iridium oxides are currently considered the most promising options for driving the oxygen evolution reaction (OER) in acidic conditions, a critical step in proton exchange membrane (PEM) water electrolysis. However, the high cost and limited availability of iridium could hinder widespread adoption of PEM electrolysis for hydrogen production. To address this, we propose using Atomic Layer Deposition (ALD) to deposit iridium species of nanometer-scale size as a means to reduce material usage significantly. By applying ALD onto a sufficiently conductive metal oxide support, we can achieve a precise, conformal deposition of iridium species with minimal loading. In this study, we focus on developing the ALD process and investigating how the deposition temperature affects the morphology, crystallinity, oxidation state, and electrical properties of the deposited iridium species. Analysis of the ALD deposits involved scanning and transmission electron microscopies, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction. The composition of the electrocatalysts will significantly influence their catalytic activity, the efficiency of the subsequent electrode, and their long-term durability. These properties are assessed using both a three-electrode electrochemical cell equipped with a rotating disk electrode (RDE) and in situ in an electrolysis cell after integration of the supported ALD iridium in a membrane electrode assembly.

PACEEP 45 : New architectures of non-fluorinated proton exchange membranes

Samy Hamani¹, Stéphane Badaire², Sara Cavaliere¹, Jacques Rozière¹, Deborah Jones¹

*ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier cedex 5, France
2MFP Michelin – Centre de Technologies de Ladoux, 23 place des Carmes-Déchaux,
63040 Clermont-Ferrand, France*

The rising concern about the synthesis and utilisation of perfluoroalkyl substances (PFAS) over the last few years has resulted in possible restrictions in their use because of their toxicity and accumulation in the environment. Although the energy and transport sectors are not yet subject to these restrictions, it might change in the near future. Perfluorosulfonic acid ionomers such as Nafion and Aquivion fall into the category of PFAS, and it is necessary to develop alternative ionomers of hydrocarbon polymers to replace the current perfluorosulfonic acid membranes. Polyaryletherketones (PAEKs) are a family of high performance semi-crystalline polymers. By sulfonating these polymers, they can take on the role of the ionomer (proton conducting polymer) and can be used in electrochemical systems such as proton exchange membrane fuel cells, electrolyzers and redox flow cells. The sulfonation method commonly used involves a microheterogeneous reaction due to the difficulty in solubilising PAEKs. Anderson et al. have reported the use of a solvent that allows dissolution of polyetheretherketone, and they developed a method of sulfonation in a semicrystalline gel state, which enables to precisely sulfonate areas of the chains leading to blocky ionomers[1]. This method leads to higher crystallinity degrees, which plays a key role in balancing mechanical properties and water distribution. In the present study, various sulfonation methods were used to sulfonate members of the PAEK family. By differing the methods used, the sulfonation degree, the crystallinity and the molecular structure, different non-fluorinated ionomers and proton exchange membranes were prepared and their properties compared.

Acknowledgement: This work is performed in collaboration between ICGM and Michelin in the framework of the CNRS-Michelin HydrogenLab joint laboratory.

[1] L. J. Anderson, X. Yuan, G. B. Fahs, et R. B. Moore, « Blocky Ionomers via Sulfonation of Poly(ether ether ketone) in the Semicrystalline Gel State », *Macromolecules*, vol. 51, no 16, p. 6226-6237, août 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.8b01152.

PACEEP 46 : Stability and performances of commercial Anion Exchange Membranes under accelerated *ex-situ* aging

Ying SUN, Mohamed MALLOUKI, Thi Khanh Ly NGUYEN, Linda CHIKH, Odile FICHET

CY Cergy Paris Université, LPPI, F95000 Cergy, France

Water electrolysis is a promising way for high-purity hydrogen production [1]. Alkaline water electrolysis is the only one that is industrially used. Recently developed, Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer (AEMWE) has gained increasing attention due to the possibility to use low-cost electrocatalysts for both oxygen and hydrogen evolution and other cell components may be fabricated from low cost materials [2]. Anion Exchange Membrane (AEM) is one of the most essential components in AEMWE, which assures the selective transfer of hydroxide ions and guarantees the separation of hydrogen and oxygen produced from two electrolysis compartments [3]. The problems of AEMWE are anion-exchange membranes, which are usually less conductive and less stable than their cation-exchange counterparts. For the purpose of developing AEMWE for long-term use and large-scale hydrogen production, the comprehension of membrane degradation pathways and the identification of key parameters for improving AEMs' are crucial. Nowadays, several AEMs are already developed for commercial use and their performances in electrolysis are extensively studied [4, 5]. However, their chemical aging mechanisms and their life-times are rarely considered.

In this work, the alkaline stability of three commercial AEMs (SustainION, PiperION and OrION) was analyzed by carrying out 2 series of *ex-situ* aging tests, the first in 5M KOH at 50°C for different durations, and the second in aqueous KOH solutions at various concentrations and temperatures for 300h. The evolution of various properties of each AEM during these tests was followed as a function of aging time, membrane chemical nature and concentration of electrolytes. The alkaline stability and the working-stability domain of each membrane was determined. Different membrane's degradation mechanisms in water and in alkaline environment were proposed.

References:

- [1] T. Terlouw, C. Bauer, R. McKenna, M. Mazzotti, *Energy Environ. Sci.* **2022**, 15, 9.
- [2] S. A. Lee, J. Kim, K. C. Kwon, S. H. Park, H. W. Jang, *Carbon Neutralization* **2022**, 1, 1.
- [3] S. Z. Oener, S. Ardo, S. W. Boettcher, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 11.
- [4] Z. Liu, S. D. Sajjad, Y. Gao, H. Yang, J. J. Kaczur, R. I. Masel, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 50.
- [5] J. Wang, Y. Zhao, B. P. Setzler, S. Rojas-Carbonell, C. Ben Yehuda, A. Amel, M. Page, L. Wang, K. Hu, L. Shi, S. Gottesfeld, B. Xu, Y. Yan, *Nat Energy* **2019**, 4, 5.

PACEEP 47 : Etude par microscopie électronique de la structure et des mécanismes de dégradation des électrodes de pile à combustible de type PEMFC

Mamadou Sangaré¹, Thomas David¹, Zineb Saghi², Arnaud Morin³, Laure Guétaz¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DTNM, Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, DPFT, Grenoble, France

³Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT, Grenoble, France

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont très convoitées pour les véhicules lourds, notamment grâce à l'importante énergie spécifique de l'hydrogène (Wh/kg). Pour une commercialisation plus répandue des PEMFC pour ces applications, il est nécessaire d'augmenter leurs performances et leur durée de vie, tout en diminuant leur coût par rapport aux systèmes actuels. Cela se passera notamment par l'optimisation des matériaux et de la structure des électrodes ainsi que par une compréhension plus avancée des mécanismes de dégradation de l'assemblage membrane – électrodes (AME).

Le projet PEMFC95 vise à développer des PEMFC capables de répondre aux besoins de la mobilité lourde et de fonctionner durablement à une température stabilisée à 95 °C (contre 80 °C pour les PEMFC actuelles) [1]. Avec cette élévation de température, les PEMFC pourraient être alimentées en hydrogène moins pur, tout en gardant le même rendement équivalent que les systèmes actuels, elle faciliterait aussi le refroidissement du système. Cette thèse fait partie de ce PEMFC95, et se situe dans le lot de travaux « analyse post test et post mortem des matériaux du cœur de la PEMFC », nous nous intéressons principalement à la durabilité des PEMFC.

La dégradation des nanoparticules de platine (NP de Pt) sera étudiée par microscopie électronique en transmission en fonction des conditions de vieillissement. Pour cela, deux catalyseurs commerciaux, avec des NP de Pt supportées soit par un carbone graphité soit par un carbone à haute surface spécifique, seront étudiés. Des AME ont été fabriqués avec ces catalyseurs et ont été vieillis par cyclage en tension dans différentes conditions de température (80 et 95 °C) et d'humidité relative (50 et 100 %). Dans cette thèse, nous nous proposons d'étudier non seulement l'évolution de la taille des NP de Pt, mais aussi l'évolution de leur distribution spatiale dans l'électrode selon qu'elles se situent à l'intérieur ou à l'extérieur des porosités du support carbone.

Pour mener ces investigations, nous appliquons la technique de tomographie électronique, qui permet la reconstruction du volume 3D d'un objet avec une résolution spatiale nanométrique. Nous avons réalisé des premières expériences de tomographie électronique sur des lames minces (150 nm) d'AME, enrobées dans la résine époxy et coupées par ultramicrotomie. La Figure 1 montre les résultats d'une de ces expériences. La visualisation et donc la segmentation du carbone est difficile, de nouvelles stratégies devront donc être développées.

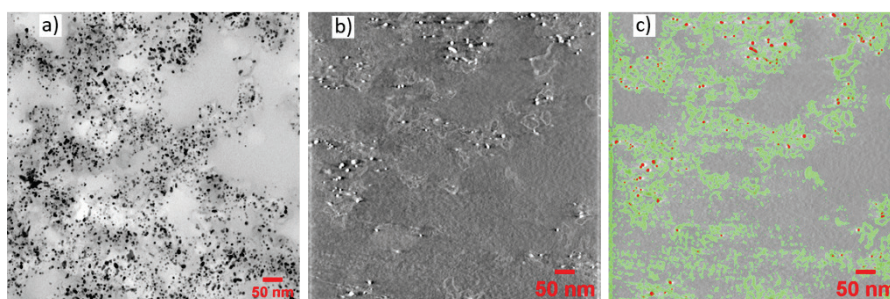


Figure 1 : Analyses par tomographie électronique d'un AME fabriqué avec le catalyseur 30 %wt. Pt sur carbone graphité. L'acquisition est faite en mode STEM, avec une taille de pixel de 1,068 nm et un champ de vue de 750 x 750 nm². a) une image de projection, b) une coupe du volume reconstruit par la méthode FBP, c) segmentation de la même coupe qu'en b) avec les NP de Pt en rouge et le support carbone graphité en vert.

[1] « PEMFC95 », Pepr Hydrogène. Consulté le: 25 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.pepr-hydrogene.fr/projets/pemfc95/>

PACEEP 48 : Study of competition between 5-HMF electrooxidation and OER on commercial Ni foam in alkaline conditions

Z. Yan,¹ I. R. Garduno-Ibarra,¹ R. Crisafulli,² A. de Lucas-Consuegra,² A. Boreave,¹ F. Dappozze,¹ V. Meille,¹ M.S. Prévot,¹ L. Retailleau-Mevel,¹ J. González-Cobos,¹ P. Vernoux¹

¹Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR5256, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Villeurbanne, F-69100, France; ²Department of Chemical Engineering, School of Chemical Sciences and Technologies, University of Castilla-La Mancha, Avda. Camilo Jose Cela 12, Ciudad Real, E-13071, Spain

Alkaline water electrolysis is an energy-intensive process because of kinetical and thermodynamic limitations of Oxygen Evolution Reaction (OER). One of the alternatives is to replace OER reaction by the electrochemical oxidation of organic molecules obtained from the pre-treatment of lignocellulosic biomass, because the thermodynamic oxidation potentials for these molecules are significantly lower than that of OER. 5-hydroxymethylfurfural (HMF) stands out since its electrooxidation product 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) has a high added value as a precursor of bio-plastics ^[1]. Ni-based materials have been widely investigated for the HMF electrooxidation (HMFOR) in highly alkaline conditions. Nevertheless, the redox transition from Ni(II) to Ni(III) (from Ni(OH)₂ to NiOOH), which drives the oxidation of HMF, is only initiated at potentials exceeding 1.3 V vs RHE. Since a minimum working potential of 1.5-1.6V vs RHE is usually required, a competition between HMFOR and OER potentially takes place. This study aims to investigate this competition on nickel foam electrode in the presence of different concentrations of HMF and at different working potentials.

The electrochemical tests were carried out in H-cell, using commercial nickel foams as working and counter electrode, a Hg/HgO reference electrode and an aquivion membrane. Experiments were performed with a N₂-saturated 0.1 M NaOH + 1 M Na₂SO₄ electrolyte (50 mL, pH = 12.7), with different HMF initial concentrations between 0 and 50 mM. After a proper Ni foam pre-activation by cyclic voltammetry, different chronoamperometries were performed between 1.35 and 1.65 V vs. RHE (1 hour each). The oxygen evolution was in-situ monitored by an optical O₂ sensor, which allowed to measure the accumulated O₂ in the gas headspace of the cell^[2]. It was found that the faradaic efficiency towards OER depends on the applied potential, the HMF concentration and the polarization time. Thus, with a view to hinder the OER concurrence while maximizing the current density, the optimal operation conditions were an initial HMF concentration of 30 mM and an applied potential of 1.51 V vs. RHE. The oxygen faradaic efficiency was verified by on-line gas chromatography, as well as the faradaic efficiency towards FDCA generation by HPLC analysis.

This study offers significant insights of the competition between OER and HMFOR on Ni foam under mild alkaline condition, which allow to optimize the operation conditions for a feasible membrane-less reactor for HMFOR coupled with hydrogen evolution reaction (HER).

[1] T. Werpy, G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, **2004**.

[2] E. López-Fernández, R. Crisafulli, A. J. Dos Santos-García, A. Caravaca, A. De Lucas-Consuegra, Int. J. Hydrog. Energy **2024**, 73, 112–117.

PACEEP 49 : Etude de l'électrooxydation des molécules organiques par spectroscopie Raman operando

J. González Cobos,* Y. Djerroud, Z. Yan, I.R. Garduno Ibarra, R. Rohib , M.S. Prévot , P. Vernoux

Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR 5256, Villeurbanne, 69100, France

**jesus.gonzalez-cobos@ircelyon.univ-lyon1.fr*

L'hydrogène vert, obtenu à partir d'énergies renouvelables sans émissions de CO₂, jouera un rôle clé en tant que vecteur énergétique dans les futurs systèmes énergétiques décarbonés. L'une des technologies H₂ les plus prometteuses est l'électrolyse de l'eau à basse température (<100°C)¹ dans une cellule électrochimique pour obtenir H₂ (sur la cathode) et O₂ (sur l'anode). Cependant, la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) présente des limitations thermodynamiques et cinétiques qui doivent être surmontées pour rendre cette technologie compétitive. Dans ce projet, l'OER traditionnelle est remplacée par des réactions anodiques moins énergivores, à partir de molécules organiques (par exemple méthanol, éthanol, éthylène glycol), pour diminuer le coût de production de H₂. De plus, l'objectif n'est pas d'oxyder complètement les molécules organiques en CO₂ mais de réaliser leur oxydation sélective en produits de valeur.²

L'objectif de cette recherche est de développer des électrocatalyseurs à base de Ni actifs, sélectifs et stables, pour lesquels il est important d'étudier ces réactions à l'aide de techniques spectroscopiques operando pour suivre l'évolution des sites actifs catalytiques et des intermédiaires de surface adsorbés en fonction des conditions opératoires. Nous présentons ici les premiers résultats obtenus sur ce sujet à l'IRCELYON par spectroscopie Raman operando, en utilisant une feuille de Ni ultrapur comme matériau de référence et des alcools simples comme molécules organiques modèles.

L'oxydation électrocatalytique du méthanol, de l'éthanol et de l'éthylène glycol a été évaluée dans une demi-cellule à température ambiante en utilisant un électrolyte NaOH 1 M, montrant un potentiel d'oxydation initial similaire dans tous les cas (environ 1,43 V vs. RHE) et une activité relativement plus élevée du Ni pour l'oxydation de l'éthylène glycol.

La formation réversible de NiOOH à un certain potentiel (1,40 V vs. RHE) comme phase active³ nécessaire à l'électrooxydation des molécules organiques a été vérifiée par spectroscopie Raman in situ dans tous les cas. Cependant, cette technique s'est avérée inadaptée à l'étude des espèces intermédiaires adsorbées en fonction du potentiel.

K. Zeng, D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, 36, 307

M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, *ChemSusChem* **2012**, 5, 2106

N. Hales, T.J. Schmidt, E. Fabbri, *Curr. Opin. Electrochem.* **2023**, 38, 101231

PACEEP 50 : Almost there: A life of multimetallic hydrogen fuel cell catalysts

Michal Ronovský^{1,6,8}, Olivia Dunseath², Tomáš Hrbek³, Peter Kúš³, Matija Gatalo^{4,5}, Shlomi Polani⁶, Jan Kubát⁷, Daniel Götz⁷, Hridya Nedumkulam^{1,3}, Andrea Sartori¹, Francisco Ruiz-Zepeda⁴, Nejc Hodnik⁴, Alex Martinez Bonastre², Peter Strasser⁶, Frederic Maillard⁸, and Jakub Drnec¹

1 ESRF—The European Synchrotron, ID31 Beamline, 38000 Grenoble, France

2 Johnson Matthey Technology Centre, Blount's Court, Sonning Common, Reading RG4 9NH, U.K.

3 Charles University, Department of Surface and Plasma Science, 18000 Prague, Czech Republic

4 National Institute of Chemistry, Laboratory for Electrocatalysis, 1000 Ljubljana, Slovenia

5 ReCatalyst, Hajdrihova Ulica 19, 1000 Ljubljana, Slovenia

6 Technical University Berlin Electrochemical Energy, Catalysis and Material Science Laboratory, 10623 Berlin, Germany

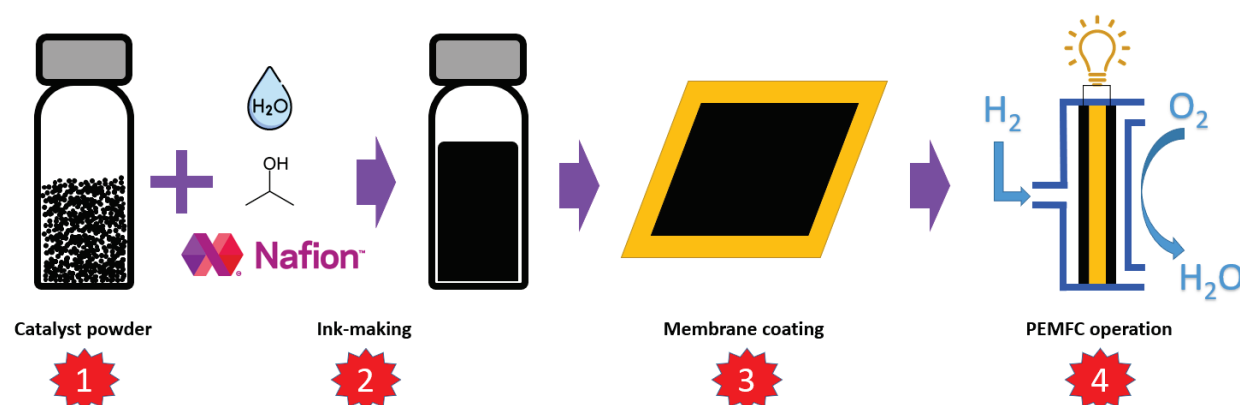
7 Independent researcher, 10000 Prague, Czech Republic

8 LEPMI-CNRS, EIP, 38400 Saint Martin d'Hères, France

The use of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) in automotive applications is hindered by the high cost and limited durability of platinum-based catalysts. Alloying platinum with transition metals (TMs) such as nickel or cobalt reduces costs and improves catalytic activity, but membrane electrode assembly (MEA) performance remains lower than expected. A key issue is the leaching of the TM from the catalyst nanoparticles (NPs), which leads to poisoning of the Nafion membrane.[1]

In this study, we utilize Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) and X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) to track the dissolution of TM and its movement within the MEA. We examine the entire lifecycle of Ni, from ink-making and MEA fabrication [2] to PEMFC operation, [3] identifying key steps that affect catalyst's structure and composition. In particular, high ionomer concentrations during ink-making and elevated temperatures promote TM dissolution, which poisons the membrane even before use. By monitoring these processes with WAXS and angle-resolved XANES, we demonstrate that dissolved metallic nickel present in NPs dissolves into an ionic form bound to the ionomer and moves in the MEA under various loads.[4]

Our findings suggest that careful control of both manufacturing conditions and operational boundaries can significantly reduce TM dissolution and improve MEA performance. These insights are applicable to all multimetallic catalysts used in high-performance PEMFCs.



[1] ChungHyuk Lee et al., ACS Applied Materials & Interfaces 2022 14 (31), 35555-35568, DOI: 10.1021/acsami.2c07085

[2] Ronovský et al., ACS Energy Letters (accepted), Preprint ChemRxiv, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-g9lx2-v2

[3] Ronovský et al., ACS Applied Energy Materials 2023, 6 (17), 8660-8665, DOI : 10.1021/acsaem.3c01243

[4] Ronovský et al., Journal of Power Sources 2024 592, 233906, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233906

PACEEP 51 : Elaboration de support carbonés pour PEMFCs combinant grande surface spécifique et haute stabilité thermique

Ewan Legeay, Bruno Jusselme, Mélanie François, Frédéric Oswald, Jocelyne Leroy

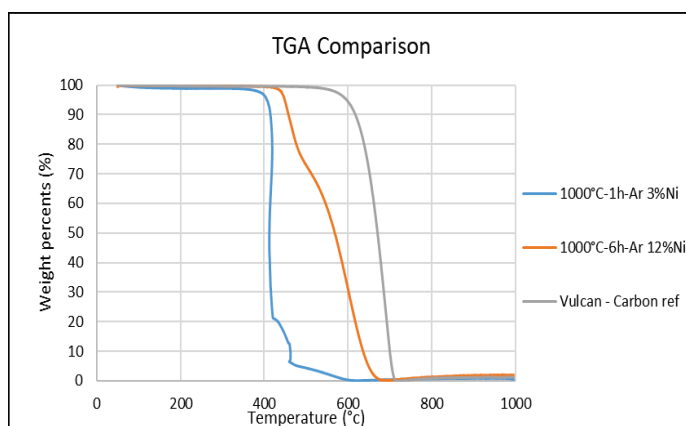
CEA Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette Cedex, France

Les piles à combustible à membrane échangeuses de protons (PEMFCs) sont des dispositifs de conversion d'énergie verts et durables qui ont suscité une attention considérable dans le contexte actuel de transition énergétique. Elles sont largement considérées comme l'une des sources d'énergie les plus prometteuses pour les véhicules électriques^{1,2}, en raison de leurs caractéristiques avantageuses telles qu'une densité de puissance élevée, une efficacité de conversion d'énergie supérieure, une basse température de fonctionnement, un démarrage rapide et une excellente stabilité.

Le projet PEMFC95 du PEPR-H2, dans lequel s'inscrivent mes travaux de recherches, vise à élaborer des PEMFCs capable de fonctionner à une température stabilisée de 95°C (contre 80°C actuellement). Ma contribution à ce projet concerne la sélection d'un support carboné à base de catalyseurs sans métaux nobles répondant à certaines propriétés.

L'objectif général est développer des carbones avec une grande surface spécifique et une bonne stabilité thermique. L'étude présentée se concentrent principalement sur l'amélioration de la stabilité thermique du carbone. Ce poster vise donc à présenter les propriétés des supports carbonés et de déterminer s'il est possible de les améliorer. Pour y parvenir, les carbones seront graphitisés par pyrolyse en présence d'un catalyseur.

Diverses méthodes de caractérisation sont utilisées pour déterminer le degré de graphitisation du carbone et ainsi vérifier si la stabilité thermique s'améliore. L'analyse thermogravimétrique (ATG) se révèle particulièrement pertinente pour cette application :



Comparaison ATG : Evolution de la stabilité thermique du support carboné élaboré (bleu puis orange) Lorsque la graphitisation évolue, comparée à un carbone de référence (gris)

En parallèle, la surface spécifique est une propriété essentielle pour l'élaboration de ces carbones supports. Cependant, lorsque le carbone graphitise, la stabilité thermique augmente, certes, mais la surface spécifique diminue...

Cette relation inverse entre les deux paramètres constitue un enjeu majeur dans notre étude et pour les carbones en général. Trouver un équilibre entre stabilité thermique et surface spécifique représente un défi complexe dans l'élaboration des carbones supports. Il s'agit là de l'enjeu principal de mes recherches.

^[1] Qiong Xue, Daijun Yang, Lei Jiang, Bing Li, Pingwen Ming, *Modifying Carbon Supports of Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Vehicle PEMF*, *Automotive Innovation* **2021** 4, 2, 119–130

^[2] Tellez-Cruz, M.M.; Escorihuela, J.; Solorza-Feria, O.; Compañ, V. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Advances and Challenges*. *Polymers* **2021**, 13, 18,



Fédération de recherche Hydrogène

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

Responsables scientifiques :

Annie LE GAL LA SALLE et Jean-Marc BASSAT

**REUNION PLENIERES de la Grande Motte,
7-11 octobre 2024**

SO1 : Synthèse de nouveaux matériaux pour électrode à hydrogène fonctionnant à haute température (EHT)

Laura Huc¹, Christophe Tenailleau¹, Sandrine Duluard¹, Logane Malié¹, Julien Vulliet², Maxime Lagny², Marlu César Steil³, Pascal Lenormand²

(1) CIRIMAT, Université Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse/France;

(2) CEA/Le Ripault, DMAT, F-37260 Monts, France ;

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

L'hydrogène est l'un des principaux vecteurs énergétiques de demain. L'Electrolyse à Haute Température (EHT) peut être utilisée pour produire de l'hydrogène avec un faible impact carbone. Malheureusement, dans un tel système basé sur des cellules électrochimiques à oxide solide une agglomération et une déplétion du nickel à l'interface entre l'électrolyte à base de zircone yttrée (8YSZ) et le cermet (Ni-8YSZ) utilisé comme électrode à hydrogène sont généralement observées après 1000 h d'utilisation [1]. Ce changement de morphologie du cermet peut conduire à la dégradation des performances de la cellule. Dans cette étude, l'objectif est de travailler sur la stabilisation du cermet de la cellule EHT. En effet, pour limiter cette déplétion et agglomération du Ni, il est nécessaire d'améliorer la mouillabilité entre la zircone yttrée et le nickel (8YSZ / Ni) en réduisant l'énergie interfaciale notamment et ainsi d'améliorer l'énergie d'adhésion entre les deux phases [1]. Dans ce but, une substitution de la zircone yttrée par du titane a été proposée pour améliorer la durabilité du système [1-3].

La poudre de 8YSZ substituée au Ti a été synthétisée par un dérivé du procédé Pechini afin de contrôler la stœchiométrie et la taille des grains de la poudre. Une étude de l'impact du titane au sein de la structure de la zircone yttrée a été menée à l'aide d'analyses structurales et microstructurales sur les poudres et les pastilles frittées (voir figure 1). Des mesures d'angles de gouttes de Ni sur des substrats de zircone yttrée modifiée ont mis en évidence la diminution de l'énergie interfaciale lors de l'ajout de Ti ($\gamma_{SL\ 8YSZ/Ni} = 1,670\text{ J/m}^2$ et $\gamma_{SL\ 3TiYSZ/Ni} = 0,648\text{ J/m}^2$). Enfin, des mesures électrochimiques ont montré une diminution de la conductivité ionique lors de l'ajout de Ti ($\sigma_{900^\circ\text{C}\ 8YSZ} = 1,10 \cdot 10^{-1}\text{ S/cm}$ et $\sigma_{900^\circ\text{C}\ 3TiYSZ} = 0,34 \cdot 10^{-1}\text{ S/cm}$). Toutefois, un compromis entre l'amélioration de la mouillabilité et une dégradation limitée de la conductivité ionique est possible aux faibles taux de Ti. La poudre a également été mise en forme par sérigraphiée afin de réaliser des tests électrochimiques sur cellules complètes. Ces nouveaux résultats seront présentés et discutés.

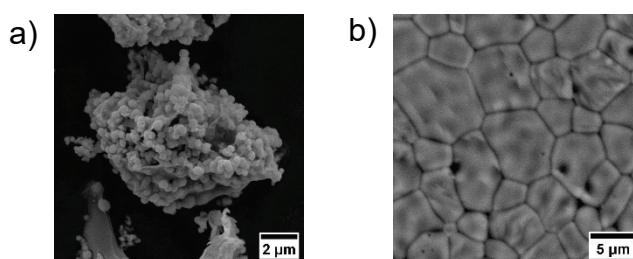


Fig. 1 : Images MEB de a) la poudre de 8YSZ substituée au titane après un traitement thermique à 900°C pendant 2 h et b) d'une pastille densifiée à 1400°C pendant 2 h.

Ce travail a bénéficié d'une aide du CEA, de GENVIA et de l'état gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre de France 2030 portant la référence ANR-PEHY-0008

- [1] A. Tsoga *et al*, Ionics. 2 (1996) 427–434.
- [2] X. Mantzouris *et al*, J. Mater. Sci. 40 (2005) 2471–2475.
- [3] M.T. Colomer *et al*, J. Alloys Compd. 689 (2016) 512–524.

SO2: *In situ* Neutron Diffraction of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ Solid Oxide Cell Electrodes under H_2 and $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ and their electro(catalytic) activity

Mona Bahout,¹ Vincent Dorcet,^{1,2} Thi Thuy Duyen Nguyen,³ and Annie Le Gal La Salle³

¹ Univ. Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France

² Univ. Rennes, CNRS, ScanMAT – UAR 2025, F-35000 Rennes, France

³ Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

The Ruddlesden-Popper (RP) phases $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$; $x = 0.1, 0.2, 0.3$) are being studied as fuel electrodes for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) and catalysts for dry reforming of methane (DRM). The substitution of Mn by Ni is intended to tune the material's electrochemical and catalytic properties through Ni-metal exsolution under hot hydrogen ($T > 700^\circ\text{C}$).¹⁻⁴ The analysis of Nyquist plots provides key insights into the electrode's resistance, which is directly related to the SOFC electrode material's performance (Fig. 1).

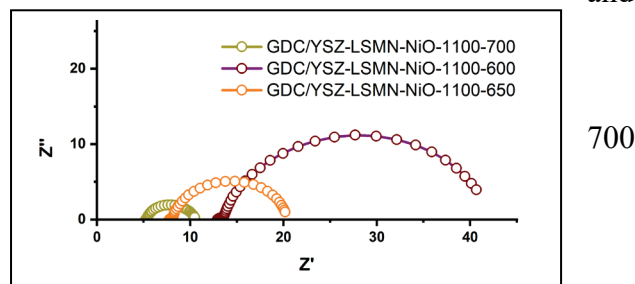


Fig. 1 Nyquist plot at 700, 650 and 600 °C for $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ electrode sintered at 1110 °C on YSZ electrolyte coated by CGO.

Here we show how high temperature neutron diffraction studies of the most promising compositions under H_2 and $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ gas mixtures allowed to monitor their crystal structure transformation (Fig. 2) under operating conditions

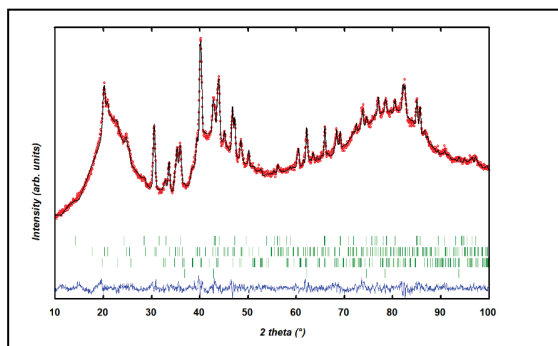


Fig. 2 NPD pattern for $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ after 5 h heating at 700 °C under $\text{CH}_4\text{-CO}_2$.

This work has benefited from state support from the Agence Nationale de la Recherche with reference ANR- 22-PEHY-0003 (France 2030)

- (1) Managutti, P. B.; Wen, Y.; Hansen, T. C.; Dorcet, V.; Paofai, S.; Briois, P.; Huang, K.; Bahout, M. Ce- and Ni-Codoped Double $\text{PrBaMn}_2\text{O}_5$ Perovskite as a Ceramic SOFC Anode. *ACS Applied Energy Materials* **2024**, 7 (9), 3831.
- (2) Managutti, P. B.; Yu, H.; Hernandez, O.; Prestipino, C.; Dorcet, V.; Wang, H.; Hansen, T. C.; Bahout, M. Exsolution of Co-Fe Alloy Nanoparticles on the $\text{PrBaFeCoO}_{5+\delta}$ Layered Perovskite Monitored by Neutron Powder Diffraction and Catalytic Effect on Dry Reforming of Methane. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2023**, 15 (19), 23040.
- (3) Managutti, P. B.; Tymen, S.; Liu, X.; Hernandez, O.; Prestipino, C.; Le Gal La Salle, A.; Paul, S.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Dorcet, V.; Billard, A. et al. Exsolution of Ni Nanoparticles from A-Site-Deficient Layered Double Perovskites for Dry Reforming of Methane and as an Anode Material for a Solid Oxide Fuel Cell. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, 13 (30), 35719.
- (4) Bahout, M.; Managutti, P. B.; Dorcet, V.; Le Gal La Salle, A.; Paofai, S.; Hansen, T. C. In situ exsolution of Ni particles on the $\text{PrBaMn}_2\text{O}_5$ SOFC electrode material monitored by high temperature neutron powder diffraction under hydrogen. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, 8 (7), 3590.

SO3 : Nouveaux matériaux d'anode à base de nickel pour piles hautes températures multi-combustibles

Thi Thuy Duyen Nguyen¹, Olivier Joubert¹, Mona Bahout², Anne-Cécile Roger³, Yilin Luo³, Annie Le Gal La Salle¹

¹ Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

² Univ. Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France

³ Université de Strasbourg, CNRS, ICPEES – URM 7515, F- 67087 Strasbourg, France

duyen.nguyen@cnsr-immn.fr

Le vecteur hydrogène présente de vastes opportunités pour le développement des énergies renouvelables intermittentes, qui sont actuellement en pleine expansion. En effet, il est possible de produire celui-ci à partir d'électrolyseurs alimentés par de l'électricité issue des énergies renouvelables, puis de le réutiliser, après stockage et/ou transport, quand les énergies renouvelables ne produisent plus et/ou produisent loin des lieux de production, à l'aide de piles à combustible. Actuellement, la conversion de l'hydrogène en électricité dans des systèmes piles à combustible à membrane polymère se positionne à un haut niveau de maturité technologique, mais nécessite de l'hydrogène de très haute pureté. Les piles à combustible haute température à membrane céramique (SOC : Solid Oxide Cell) à conduction anionique ou protonique, bien que moins matures, permettent l'utilisation de combustibles variés, comme le syngas issu de la gazéification de la biomasse, et peuvent fonctionner en mode réversible alternant les fonctions d'électrolyseur et de générateur. Dans le cadre du plan de relance "France 2030" et du programme d'équipement prioritaire et de recherche (PEPR) H₂, le projet FLEXISOC vise à développer une cellule complète SOC à la fois robuste et flexible vis-à-vis du combustible et fonctionnant à une température relativement basse (600°C) et présentant également une bonne tolérance aux impuretés, comme H₂S, classiquement présents dans certains de ces combustibles. L'étude présentée se focalise sur le matériau d'électrode à combustible. Il s'agit de développer des matériaux stables dans les conditions de fonctionnement et catalysant les réactions électrochimiques.

Dans le cadre du projet FLEXISOC, plusieurs matériaux d'électrode à hydrogène ont été préparés par différents partenaires du projet, et les tests catalytiques réalisés à l'ICPEES et à l'UCCS sont très prometteurs pour les compositions La_{0.5}Sr_{1.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₄, utilisant la technique d'exsolution similaire à celle de Managutti et al. [1] et Ni-Ce_{0.63}Zr_{0.33}Sm_{0.04}O_{1.99} (10% wt Ni, noté Ni-CSZ) présentent les propriétés catalytiques les plus intéressantes. Les performances de ces composés, et l'optimisation de leur mise en forme sur l'électrolyte, réalisée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique, seront présentées dans cette communication. Un composé très proche, de formule Ce_{0.95}Ni_{0.05}O₂-NiO (10% mol), préparé à l'IMN ; a également été étudié.

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

Reference

[1] Managutti, P. B.; Yu, H.; Hernandez, O.; Prestipino, C.; Dorcet, V.; Wang, H.; Hansen, T. C.; Bahout, M.; *ACS Applied Materials & Interfaces* **2023**, *15*(19), 23040-23050.

SO4 : Catalyseurs à base de Ni pour le reformage à sec du méthane en vue du développement d'électrodes multi-combustibles SOFC

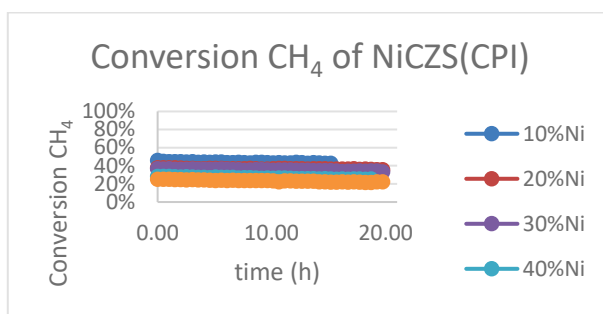
Yilin Luo, Anne-Cécile Roger

ICPEES, Équipe "Énergie et Carburants pour un Environnement Durable", UMR CNRS 7515, ECPM, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France

Actuellement, le combustible de la majorité des piles à combustible est l'hydrogène, certains systèmes ne tolérant que de l'hydrogène de haute pureté. L'objectif du projet est de développer des systèmes plus flexibles en matière de combustible, permettant une intégration plus facile dans le mix énergétique actuel. De plus, ces cellules peuvent potentiellement fonctionner avec différents mélanges de gaz, issus notamment de la valorisation des déchets. Bien que moins matures que les piles à combustible basse température, les piles à combustible à membrane céramique haute température (SOFC : Solid Oxide Fuel Cells) sont susceptibles de permettre de nouveaux usages, notamment l'utilisation de combustibles divers, comme les combustibles liquides, l'ammoniac et toutes sortes de gaz. Des mélanges issus de l'industrie des hydrocarbures ou encore la méthanisation ou gazéification de déchets divers. L'objectif de ce projet est donc de développer une pile complète, et permettre d'alimenter les piles à combustible à oxyde solide avec d'autres combustibles que l'hydrogène, de rendre les piles à combustible plus robustes aux polluants présents dans différents combustibles, et d'abaisser la température de fonctionnement de ce système à environ 600°C. Pour atteindre ces objectifs, nous prévoyons de synthétiser et d'optimiser les familles de catalyseurs les plus prometteuses et d'étudier attentivement les propriétés catalytiques des matériaux.

En raison du réchauffement climatique et de l'épuisement des énergies fossiles, la recherche sur les énergies renouvelables a fait de grands progrès ces dernières années. Le méthane est un carburant gazeux renouvelable qui peut être transformé en gaz de synthèse, par reformage, qui est ici un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Il existe différents types de technologies pour convertir le méthane en gaz de synthèse : le reformage à sec, le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle. Parmi ces technologies, le reformage à sec est considéré comme l'option la plus adaptée en raison de son efficacité significative et de son rapport H₂/CO plus élevé. Au cours du processus, le méthane réagit avec une quantité équimolaire de dioxyde de carbone sur un catalyseur pour produire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

Dans cette étude, divers catalyseurs ont été synthétisés et testés pour trouver celui ayant la plus forte activité dans la réaction DRM et le moins susceptible d'être désactivé en raison du dépôt de carbone. Les catalyseurs de même composition synthétisés par différentes méthodes ont des propriétés catalytiques différentes. Ni-CZS a une activité plus élevée, mais est moins stable. Dépôts de carbone n'a pas encore atteint l'objectif mais les conditions opératoires dans les piles sont plus favorables. La teneur en nickel a aussi été modifiée afin d'augmenter la couverture de nickel à la surface de l'électrode tout en maintenant un taux de conversion élevé. Avec l'augmentation de la proportion de Ni, l'effet catalytique des catalyseurs contenant la même masse de Ni diminue. Ni-CZS avec 30%Ni établit un équilibre entre la teneur en nickel et le taux de conversion.



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

SO5 : Electrochemical oxidative coupling of methane on a SOC using exsolution

Elizabeth Vera¹, F. Fournet-Fayard¹, F. C. Fonseca², M. C. Steil¹ and L. Dessemond¹

¹Univ. Grenoble-Alpes, Univ. Savoie Mont-Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering and Management), LEPMI, 38000, Grenoble, France

²Nuclear and Energy Research Institute, IPEN, CNEN, Sao Paulo, 05505-00, SP, Brazil

Solid oxide cells (SOC) can normally be used in fuel or electrolyzer mode. A third mode (ion pumping) allows to pump oxygen ions through the electrolyte, from cathode to anode, when a sufficiently high current is applied.¹ The pumped oxygen ions can then be used to promote catalytic reactions on the anode side of the SOC (Figure 1) modifying the rate and selectivity of the products.² These electrochemically-promoted catalytic reactions have gained interest due to the increasing availability of renewable sources. In this sense, important industrial reactions can be performed through this process, such as the oxidative coupling of methane (OCM) which is an important reaction for the fabrication of higher value products, like C₂ hydrocarbons³.

In this work, we have developed a SOC to study the electrocatalytic oxidative coupling of methane (EOCM), using a mixed ionic electronic anode decorated with exsolved NiFe alloy nanoparticles (NPs).

La_{0.2}Sr_{0.7}Ti_{0.9}Ni_{0.05}Fe_{0.05}O₃ (LSTFNI) was prepared by a modified-Pechini method and screen-printed on a YSZ button cell with a Pt cathode. The as obtained cell was placed in a three atmosphere test bench, where the anode was reduced under H₂ at different conditions to exsolve Fe Ni NPs. The EOCM tests were carried out at 850 °C applying different polarisation currents. The electrochemical tests demonstrated that the anode material was active for EOCM but there was a higher production of CO_x. Additional tests performed with similar amounts of gaseous oxygen externally supplied to the anodic chamber, demonstrated that C₂ selectivity increases when oxygen is supplied in ionic form under current.

Post-mortem analysis demonstrated that although the anode material is stable after several stability tests, some carbon deposition is observed.

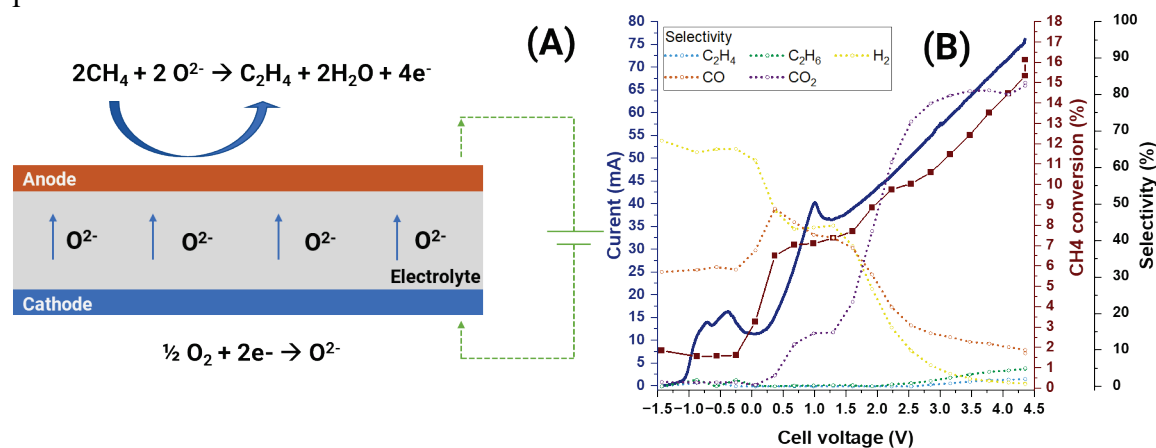


Figure 1. Schematic representation of EOCM in a SOC (A) and catalytic activity and selectivity of EOCM under a dynamic voltammetry after reducing the anode at 700 °C (B).

Acknowledgements

This work was supported by Institut Carnot Energies du Futur and by the Centre of Excellence of Multifunctional Architected Materials “CEMAM”.

Références :

- [1] S. Gunduz et al., *Cat. Today*, 323, (2019), 3-13.
- [2] G. Marnellos et al., *Solid State Ion.*, 175 (2004), 597-603.
- [3] V.V. Thyssen et al., *Chem Rev*, 122, (2022), 3966-3995.

SO6 : Réactivité redox de surface d'oxydes envisagés comme cathode de piles à combustibles à oxyde solide

Elise Berrier¹, Valerie Theuns¹, Siavash Alizadeh²,
Donovan Ledru³, Marie-Hélène Chambrier³

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

²International Iberian Nanotechnology Laboratory Avenida Mestre José Veiga s/n, 4715-330 Braga, Portugal

³Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, Univ. Lille, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-62300 Lens, France

Dans la perspective de découvrir de nouvelles formulations oxydes capables d'opérer comme électrodes de piles à combustibles à oxyde solide, nous avons modifié du titanate de baryum BaTiO₃ (BTO) en site A par substitution du baryum (Ba²⁺) par du calcium (Ca²⁺) et en site B en substituant une partie du titane (Ti⁴⁺) par du fer (Fe³⁺). Nous avons exploré les propriétés de surface de telles formulations obtenues par voie solide. En particulier, nous présentons ici une comparaison d'une sélection de matériaux potentiels avec les références commerciales actuelles (LSCF, NiO:YSZ) au regard de leurs propriétés qualitatives et quantitatives de surface: aire spécifique, composition et réactivité en température en cyclage redox (H₂ / O₂).

Une série d'échantillons Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Fe_y ont été préparés selon la méthode céramique qui consiste à effectuer un mélange mécanique des précurseurs oxyde BaTiO₃, CaTiO₃ et α-Fe₂O₃ (hematite) dans les proportions désirées. Ce mélange est ensuite calciné à des températures élevées allant jusqu'à 1550°C pendant 8 à 24 heures, pour assurer la décomposition, la diffusion solide-solide d'ions et la conversion complète des phases d'oxyde en une perovskite.

Nos travaux suggèrent qu'il existe une corrélation forte entre les performances en réduction-oxidation programmée en température (RPT/OPT) et les performances en tant qu'électrode de pile à combustible à oxyde solide. Nous accompagnerons la présentation de ces résultats d'une étude des modalités de développement de fonctions redox induites par le dopage de BTO par le fer.

Acknowledgments

Ce travail est financé par l'Union européenne via le programme HORIZON-RIA dans le cadre de la convention de subvention 101091534 attribuée au projet KNOWSKITE-X.

SO7 : Could hybrid fuel cells operate as direct ammonia fuel cell?

Lamis Atwi, Simon Hubert, Virginie Lair, Armelle Ringuedé

Université PSL, Chimie ParisTech, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, Paris, France

The current energy situation requires the development of new power generation methods. Fuel cells are promising solution, with hydrogen (H₂) being the main fuel under study. However, storing and transporting hydrogen is difficult. Alternative options include Ammonia (NH₃).

Previous studies have primarily focused on two ammonia-fed fuel cell types: alkaline fuel cells (AFC) and solid oxide fuel cells (SOFC). Ammonia AFC operating at low temperatures (50-400°C) with a hydroxide salt-type electrolyte have achieved a power density of 450 mW.cm⁻² at 100°C [1].

Ammonia SOFC, on the other hand, work at high temperatures around 700°C and have reported a power density of 1190 mW.cm⁻² at 650°C [2]. Although high-temperature fuel cells have great performance, extreme operating conditions cause material aging and degradation. To achieve a balance between performance and material damage, an intermediate-temperature operation (450-600°C) is recommended. This can be done using an NH₃ hybrid cell, which combines the benefits of both AFC and SOFC. While the concept of hybrid cells is relatively new for ammonia fuel cells, it has already been examined in the literature for hydrogen fuel cells that use oxide/carbonate composite materials [3]. Hydrogen hybrid fuel cells (HFC) have demonstrated power densities more than 1000 mW.cm⁻² at temperatures as high as 450°C [4].

The project's goal is to investigate a new hybrid electrolyte of oxide- molten salt for direct ammonia fuel cells applications. The study focused on a hybrid system made of Samarium-doped ceria (SDC) with various types of molten salts (hydroxides, carbonates and oxycarbonates). The first part is devoted to the chemical synthesis, electrochemical and physical characterization of the electrolyte. The next stage is to evaluate the stability of the various electrolyte and electrode materials in an ammonia-rich atmosphere. At the same time, electrochemical tests are conducted in gaseous NH₃ using the most promising materials. Based on the results obtained, a complete high-temperature cell will be built and tested.

[1] O. Siddiqui, I. Dincer, Thermal Science and Engineering Progress **2018**, 568, 5.

[2] G. Jeerh, M. Zhang, S. Tao, Journal of Materials Chemistry A **2021**, 727, 9.

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

[4] Y. Zhang, J. Liu, M. Singh, E. Hu, Z. Jiang, R. Raza, F. Wang, J. Wang, F. Yang, B. Zhu, Nano-Micro Letters **2020**, 178, 12.

SO8 : Etude de ferrite de lanthane comme cathode pour l'électrolyse du CO₂ à haute température

Kaïsse Hamada, Cécile Rossignol, Nicolas Sergent, Laurent Dessemond

Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France*
**Institute of Engineering and Management Univ. Grenoble Alpes*

L'augmentation du CO₂ dans l'atmosphère est de plus en plus rapide : il est passé de 0,5 à 2 ppm/an [1] en une cinquantaine d'années. Il est donc urgent de réduire la concentration du CO₂ dans l'atmosphère. Actuellement, plusieurs méthodes ont été mises en place pour répondre à cette problématique, l'une d'elles est la capture et la transformation du CO₂ en produit chimique de faible carbone. Parmi ces différentes technologies de conversion du CO₂, les cellules d'électrolyse à oxyde solide (SOEC pour Solid Oxide Electrolysis Cell) ont été identifiées comme l'un des dispositifs les plus prometteurs pour l'électrolyse directe du CO₂ en CO [2-3] avec un rendement élevé [4 -5]. Le composant le plus critique dans ces cellules est le matériau de cathode. En effet, un dépôt de carbone est observé dans les électrodes en Ni-YSZ au cours de l'électrolyse. Notre objectif est d'améliorer les performances électrochimiques de ces cellules en utilisant la ferrite de lanthane dopée au strontium (**La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}FeO_{3-δ}** (LSF) comme matériau cathodique.

Dans cette étude, nous comparons les propriétés électrochimiques du LSF déposé par sérigraphie sur deux matériaux d'électrolytes différents, Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-d} (GDC Gadolinia Doped Ceria) et (ZrO₂)_{0,92}(Y₂O₃)_{0,08} (YSZ, Ytria Stabilized Zirconia). Les cellules sont caractérisées par spectroscopie d'impédance à l'OCP et des mesures de polarisation cathodiques, sous trois atmosphères (Air, Argon et CO₂) entre 500 et 800°C. Les résultats permettent de caractériser l'activité de ces deux cellules en fonction de la pression partielle de dioxygène présent dans les différents gaz et d'identifier la cellule la plus prometteuse pour l'électrolyse du CO₂.

[1] J. G. Canadell, *et al.*, *Proc Natl Acad Sci U S A* .**2007**, 104(47), 18866.

[2] S.B. Liu, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 17521.

[3] S. Liu, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 2673.

[4] J.T.S. Irvine *et al.*, *Nat. Energy* **2016**, 1, 15014.

[5] A. Butler and H. Spliethoff, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 82, 2440.

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme « Investissements d'avenir », attribuée au CDP DefiCO2 (ANR-15-IDEX-02) et au Labex CEMAM (ANR-10-LABX-44-01)

SO9 : $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}(\text{Co},\text{Mn})_x\text{O}_{5+\delta}$ envisagés comme nouveaux matériaux d'électrode à oxygène sans lanthane.

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

UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide,

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, F-59000 Lille, France

julien.riviere@univ-lille.fr, uccs.univ-lille.fr

De nos jours, la majorité des matériaux développés comme électrode à air dans les cellules d'électrolyse à oxyde solide (SOEC) dérive de la pérovskite avec du lanthane en site A alors que l'Union Européenne a classifié les terres rares, dont le lanthane fait partie, comme ressources critiques. Les terres rares proviennent essentiellement de la Chine et un des enjeux actuels de l'Union Européenne est de réduire sa dépendance vis-à-vis de l'utilisation de ce type d'élément afin d'éviter une inflation du prix des technologies qui en découlent. Dans le cadre du programme européen Horizon Résilience, l'objectif du projet NOUVEAU, dans lequel s'inscrit cette étude, est de développer des nouveaux matériaux d'électrode et revêtements d'interconnecteur pour SOEC plus durables avec un abaissement du contenu en terre rare d'au moins 30 %.

Des articles récents ayant montré des performances intéressantes pour les composés dérivés de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ avec des résistances spécifiques surfaciques (ASR en anglais) de $0,22 \Omega \text{ cm}^2$ à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ et $0,23 \Omega \text{ cm}^2$ à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ pour $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$ respectivement, nous avons entrepris l'étude du diagramme ternaire $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}(\text{Co},\text{Mn})_x\text{O}_{5+\delta}$. Plusieurs compositions ont été synthétisées par voie nitrate citrate. Les premières mesures d'ASR réalisées sur des cellules symétriques constituées d'un électrolyte de cérine dopée au gadolinium (GDC) et d'électrode déposées par sérigraphie ont montré des difficultés de collectage de courant ainsi qu'une trop faible porosité des électrodes. De notre étude ressort deux compositions prometteuses : $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_{5+\delta}$ et $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{5+\delta}$. Une ASR de $0,55 \Omega \text{ cm}^2$ à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ est obtenue pour une électrode composite GDC- $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_{5+\delta}$ à gradient de composition présentant une quantité réduite en terre rares comparés aux électrodes composites classiques. Les phases au manganèse sont moins performantes avec une ASR de $1,33 \Omega \text{ cm}^2$ à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le composite contenant 50% en masse de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{6-\delta}$ et GDC. La substitution partielle du calcium par du bismuth a toutefois permis d'atteindre une ASR de $0,74 \Omega \text{ cm}^2$ à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le matériau pur $\text{Ca}_{1,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{6-\delta}$. Une étude de la réponse électrochimique de ces systèmes sera présentée.

Remerciements

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

[1] S.Y. Gómez, D. Hotza, Current developments in reversible solid oxide fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 61 155–174

[2] S.J. Lee, S.M. Yong, D.S. Kim, D.K. Kim, Cobalt-free composite cathode for SOFCs: Brownmillerite-type calcium ferrite and gadolinium-doped ceria, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, 17217-17224

[3] V. Cascos, R. Martínez-Coronado, J.A. Alonso, M.T. Fernández-Díaz, Structural and electrical characterization of the Co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite: Evaluation as SOFC -cathode materials, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40, 5456-5468

[4] E. Squizzato, G. Carollo, A. Glisenti, $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_5$: Innovative low cost cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46, 24555-24566

[5] Baijnath, P. Tiwari, S. Basu, Cobalt and molybdenum co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ cathode for solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44, 10059-10070

[6] Q. Li, L. Sun, X. Zeng, H. Zhao, L. Huo, J.C. Grenier, J.M. Bassat, F. Mauvy, Evaluation of a brownmillerite oxide as cathode for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* **2013**, 238, 11-16

[7] Q. Li, L. Sun, L. Huo, H. Zhao, J.C. Grenier, Electrode properties of Co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, 9151-9157

SO10 : Investigation de Ba₂Co₉O₁₄, matériau potentiel d'électrode pour systèmes électrochimiques

Aurélié Rolle, Laurine Verfaillie, Ibtissam Kehal, Sylvie Daviero-Minaud, Rose-Noëlle Vannier

UMR 8181- UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide,

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, F-59000 Lille, France

aurelie.rolle@centralelille.fr; uccs.univ-lille.fr

La cobaltite de baryum de formule Ba₂Co₉O₁₄ (BCO) est un candidat prometteur d'électrode à air pour cellules à oxyde solide. Il s'agit du premier terme de la série Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co₈O₈) dont la structure consiste en un assemblage de couches [Co₈O₈] et de couches [Ba₂CoO₆]. Avec une conductivité électrique de 100-240 S.cm⁻¹ entre 450 et 650°C [1-2], ce matériau possède des propriétés comparables au matériau classique de cathode LSM présentant une conductivité $\sigma_{\text{LSM}} = 50\text{-}350 \text{ S.cm}^{-1}$ entre 700 et 1000°C [3]. Etant donné son coefficient d'expansion thermique élevé (22.10⁻⁶ K), il est étudié en composite avec le matériau d'électrolyte Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} (CGO). Une résistance spécifique surfacique (Area Specific Resistance ASR) de 0,5 Ω.cm² a d'abord été reportée pour un composite contenant 30% en masse de CGO [4]. En variant la composition et l'épaisseur de l'électrode déposée par sérigraphie, une ASR de seulement 0,08 Ω.cm² à 700°C a été obtenue pour une cellule symétrique constituée de 50% de BCO et de 50% de CGO avec une poudre préparée par voie solide [5]. Ces hautes performances ont été récemment confirmées avec une ASR de 0,3 Ω.cm² à 600°C pour un composite BCO - Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} [6].

Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes impliqués dans la réaction de réduction de l'oxygène, une étude poussée de la réponse électrochimique et des performances de ce matériau a été menée par spectroscopie d'impédance en combinant l'ajustement des données (complex *nonlinear* least-square CNLS-fit) et le calcul de la fonction de distribution des temps de relaxation (distribution function of relaxation time DRT) et en variant les conditions expérimentales : atmosphère, épaisseur électrode, composition électrodes, taille de grains, interfaces, ...

Références

- [1] Junliang et al., *Inorg Mater.* **2006**, 45, 9151.
- [2] Ehora et al., *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2180.
- [3] Mogensen et al., *Journal of Electroceramics* **2000**, 5(2) 141.
- [4] Rolle et al., *Solid State Ionics* **2011**, 184, 31.
- [5] Thoréton et al., *Procedia Engineering* **2014**, 98, 115.
- [6] Araújo et al., *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, 906, 164382.

SO11 : Recherche du compromis stabilité thermique / efficacité électrochimique dans les nickelates La/Pr de type Ruddlesden – Popper n=2 comme électrodes pour les applications SOCs

Romuald Frugier, Sébastien Fourcade, Sonia Buffière, Jean-Marc Bassat, Jacinthe Gamon

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

En raison de leurs conductivités ionique et électronique élevées ainsi que de leur propriétés électrocatalytiques, les phases $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) avec une structure de type Ruddlesden-Popper (RP) sont considérées comme des matériaux d'électrodes à oxygène intéressants pour les applications SOFC et SOEC. Ces composés présentent n couches pérovskites LnNiO_3 pour une couche LnO de type NaCl. La conductivité électronique est assurée par les octaèdres NiO_6 de la pérovskite, tandis que la diffusion anionique s'effectue principalement via les sites interstitiels d'oxygène situés dans la couche NaCl. Ainsi, le nombre de couches de pérovskite augmentant avec la valeur n , les membres $n=2$ présentent une conductivité électronique et ionique intermédiaire parmi les différentes phases RP, ce qui peut être favorable à l'application.

Dans le passé, les matériaux RP $n=1$ ont montré des propriétés prometteuses, en particulier avec $\text{Ln} = \text{Pr}$. Tout d'abord, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a fait preuve d'une grande stabilité à la température de travail (600-800 °C) mais une résistance de polarisation (R_p) plutôt élevée. Au contraire, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ présente une faible R_p , mais une mauvaise stabilité [1]. Les termes $n=2$, $\text{La}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ($x = 0, 0.375, 0.75, 1.125$ et 1.5) ont été étudiés dans notre groupe comme alternative [2].

Dans ce travail, les matériaux RP $n=2$ ont été synthétisés avec succès *via* la voie citrate-nitrate. Leur structure cristallographique a été étudiée et le taux d'oxygène de chaque matériau mesuré. La stabilité des poudres seules et en présence de la couche barrière GDC a été étudiée à la température de travail. Nous avons montré, *via* des mesures MET couplées EDX réalisées sur des mélanges de poudres avec GDC et vieillis à haute température pendant plusieurs mois, que La et Pr diffusent dans la phase cérique, avec une diffusion plus rapide de Pr par rapport à La. Des cellules symétriques ont été préparées par co-frittage et frittage en deux étapes de l'électrode et de la couche barrière. Les performances en électrolyse à 800 °C ont été étudiées et des densités de courant à 1.3 V supérieures à -1 A/cm^2 ont été obtenues.

[1] V. Vibhu *et al.*, 'Electrochemical ageing study of mixed lanthanum/praseodymium nickelates $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ as oxygen electrodes for solid oxide fuel or electrolysis cells', *Journal of Energy Chemistry*, vol. 46, pp. 62–70, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2019.10.012.

[2] R. Frugier, J. Gamon, S. Fourcade, S. Buffière, JM, Bassat, "Stable and efficient $n = 2$ Ruddlesden-Popper La/Pr nickelates as oxygen electrodes for SOCs applications", 2024, yet to be published.

SO12 : Quid de l'incorporation du Fluor dans $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ pour l'amélioration de ses propriétés électrochimiques dans les cellules à oxydes solides

Zonghao Shen^{1,2}, Jean-Marc Bassat¹, Sébastien Fourcade¹, Alain Demourgues¹, Etienne Durand¹, Lionel Teulé-Gay¹, Mathieu Duttine¹, Jacinthe Gamon¹

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

²Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble-INP, LMGP, Grenoble 38000, France

L'étude des composés à anions mixtes est apparue comme une stratégie prometteuse pour moduler les propriétés des matériaux et constitue une alternative originale à la substitution cationique.^{1,2} En ce qui concerne l'étude des conducteurs électroniques et ioniques mixtes pour application comme électrode à oxygène dans les cellules à oxydes solides (SOC), les matériaux oxyfluorés ont montré de meilleures performances électrochimiques que leurs oxydes parents. Cependant, peu d'études discutent de la stabilité thermique des matériaux oxyfluorés dans les conditions de fonctionnement à haute température. Dans ce travail, notre objectif est de répondre à ces questions en étudiant la structure, les performances et la stabilité d'un matériau MIEC de référence pour l'application, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF).

Les poudres de LSCF dopées au fluor (LSCFF x , $x = 0,05 ; 0,10$ et $0,20$) ont été obtenues par fluoration à basse température avec un liant PVDF à 400 °C. L'incorporation de F dans le réseau oxyde a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS). La fluoration entraîne une diminution de la taille de la maille avec une réduction de l'état d'oxydation global des cations métalliques. Des cellules symétriques ont été préparées, et les performances des cellules ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Une résistance de polarisation réduite a été clairement observée pour les cellules « LSCFF x », en bon accord avec la littérature. Notre analyse montre que, par rapport au matériau LSCF, les matériaux LSCFF x présentent une diffusion d'oxygène plus rapide et/ou une vitesse d'échange de surface plus élevée.

En outre, la stabilité thermique de LSCFF x a été étudiée avec l'aide de mesures in situ TGA-MS. Une perte complète de F a été confirmée pour la cellule symétrique « LSCFF x » après calcination à haute température, la majorité du F quittant la phase principalement sous forme de HF à partir de 700 °C. L'effet de l'insertion de F sur la dynamique d'échange de surface d'oxygène de LSCF a également été étudié avec la technique d'échange isotopique pulsé. Étonnamment, la présence directe de F s'avère être désavantageuse pour le processus d'échange. Plusieurs techniques d'analyse post-mortem ont été utilisées pour obtenir une meilleure compréhension des changements en jeu (DRX, XPS et spectroscopie Mössbauer). Cela nous a amené à l'hypothèse que la résistance de polarisation réduite résulte d'une combinaison de l'augmentation du taux de lacunes d'oxygène, de la distorsion de la structure et de changements dans les états d'oxydation de Fe et Co après la perte de F.

Ce travail met en garde contre la perte de F dans les matériaux oxyfluorés après traitement thermique à haute température, mais suggère que la réaction topo-chimique avec du PVDF peut améliorer les performances électrochimiques des matériaux oxydes MIEC.

¹Z. Zhang, Y. Zhu, Y. Zhong, W. Zhou, et Z. Shao. *Advanced Energy Materials* 7, (2017): 1700242

²Y. Liu, X. Meng, F. Yu, M. Yin, N. Yang, B. Meng, M. Sofianos, et S. Liu. *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018): 12328-36.

SO13 : Composés dérivés de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, matériaux prometteurs comme électrode à air de PCFC

Fatima-Ezzahra El Bassiri, Paula Finke, Omar Rahmouni,
Aurélie Rolle, Rose-Noëlle Vannier

UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide,

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, F-59000 Lille, France

rose-noelle.vannier@centralelille.fr, uccs.univ-lille.fr

Les composés dérivés de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, initialement étudiés à l'UCCS [1], apparaissent aujourd'hui prometteurs non seulement pour des applications comme cathode de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) mais également comme matériaux d'électrode à air de pile à combustible et d'électrolyseur céramique à conduction protonique. Alors qu'au travers d'une étude fine par spectroscopie d'impédance, l'équipe a atteint les spécificités requises pour les matériaux de cathode de SOFC, soit une résistance spécifique surfacique inférieure à $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C pour des électrodes composites avec de la cérine dopée au gadolinium (GDC) et que les premiers tests en pile complètes démontrent une parfaite compatibilité des matériaux avec les électrolytes de SOFC du fait de coefficients de dilatation voisins [2], des articles récents montrent d'excellentes performances pour ces matériaux utilisés avec des zirconates et cérites de baryum à conduction protonique [3].

Ici, nous avons repris l'étude des mêmes matériaux avec $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ comme électrolyte. Les premières mesures réalisées sur une cellule symétrique ont conduit à une résistance surfacique spécifique de $0,62 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C . L'analyse par microscopie électronique de l'interface électrode/électrolyte montre une très bonne adhérence de l'électrode.

Remerciements

Un grand merci aux tutelles de notre laboratoire, la Région Hauts de France, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour leur soutien et le programme PEPR- H_2 dans le cadre du projet PROTEC pour le financement de ces travaux.

[1] K. Nagasawa, S. Daviero-Minaud, N. Preux, A. Rolle, P. Roussel, H. Nakatsugawa, O. Mentré, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$: A thermoelectric material for SOFC Cathode, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4738.

[2] F.E. El Bassiri, Etude de la réaction de réduction de l'oxygène : application de la spectroscopie d'impédance à un système innovant dérivé de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, Thèse, Lille, 25 Janvier 2024

[3] K. Park, H. Bae, H.K. Kim, I.G. Choi, M. Jo, G.M. Park, M. Asif, A. Bhardwaj, K.S. Lee, Y.C. Kim, S.J. Song, E.D. Wachsman, J.Y. Park, Understanding the highly electrocatalytic active mixed triple conducting $\text{Na}_x\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ oxygen electrode materials, *Adv. Energy Mater.* **2023**, 13, 2202999

SO14 : Impact of NaCl-containing air on the cathode of a solid oxide fuel cell

Stefan Henfling^{1*}, Annie Le Gal La Salle², Olivier Joubert², Marie Lamard¹

¹CEA, CEA Pays de la Loire, 44340 Bouguenais, France

²Nantes-Université, CNRS UMR 6502 – IMN – Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, 44300 Nantes, France

The marine industry must reduce emissions to comply with existing and forthcoming regulations.¹ In this context, solid oxide fuel cells (SOFCs) could play a significant role in ship propulsion due to their high flexibility in fuel compatibility.² However, concerns regarding their durability hinder their widespread adoption in shipbuilding.

This study aims to investigate the effects of the marine environment on SOFC cathodes. To this end, a mist generator (figure left) has been constructed, allowing the generation of different salt concentrations and humidity levels. The impact of this simulated sea air is studied on single cells with a LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) cathode. The performance of the cell is monitored via chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy. Post-mortem SEM (scanning electron microscopy) and EDX (energy dispersive X-ray) analyses reveal the microstructural changes caused by the simulated maritime conditions (figure right).

To gain deeper insight into the structural and electrochemical changes of the LSCF cathode material, the material is exposed to different sea salts at different temperatures. Powder XRD (X-ray diffractometry) and Rietveld refinement elucidate the structural changes in the material, and elemental analyses evidence changes in the material's composition.

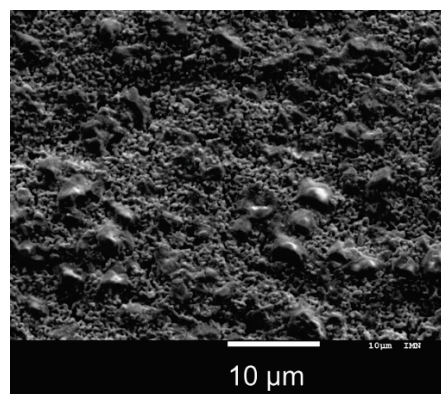
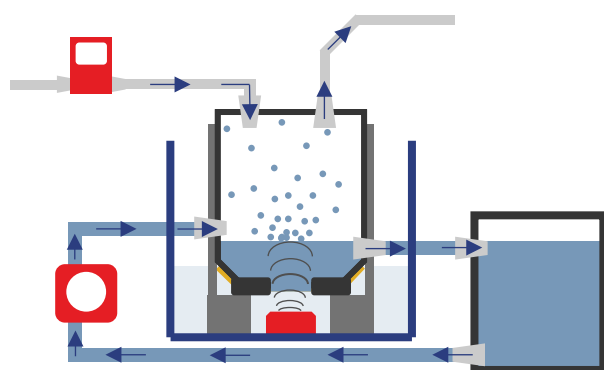


Figure: Representation of the misting system (left) and SEM image of agglomerates forming at the cathode of the SOFC after exposure to the NaCl mist (right).

References

- (1) Elkafas, A. G.; Rivarolo, M.; Gadducci, E.; Magistri, L.; Massardo, A. F. Fuel Cell Systems for Maritime: A Review of Research Development, Commercial Products, Applications, and Perspectives. *Processes* **2022**, *11* (1), 97.
- (2) Coppola, T.; Micoli, L.; Turco, M. State of the Art of High Temperature Fuel Cells in Maritime Applications. In *2020 International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion (SPEEDAM)*; IEEE: Sorrento, Italy, 2020; pp 430–435.

SO 15 : PrO_{1.833} as an innovative nanostructured oxygen electrode for high-temperature electrolysis: performance and stability

Elisabeth Djurado¹, Lydia Yefsah^{1,2}, Maxime Hubert², Ozden Celikbilek², Dario Ferreira Sanchez³, Karine Couturier², Jérôme Laurencin²

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, F-38000 Grenoble

²Univ. Grenoble Alpes, CEA/LITEN, 17 avenue des Martyrs, F- 38054, Grenoble, France

³Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut, CH-5232, Villigen, PSI, Switzerland

The high operating temperatures of the solid oxide electrolysis cells (SOEC) combined with the electrode polarizations can cause physical and chemical degradation of their components, reducing the lifetime of the cells. Recently, praseodymium oxide, PrO_x, has received attention as an innovative oxygen electrode for solid oxide fuel cells [1]. This work is proposed to study the performance and the stability of PrO_{1.833} material as a promising oxygen electrode onto a standard solid oxide electrolysis half-cell. For this purpose, a nano-structured PrO_{1.833} active functional layer (AFL) was coated by a low-temperature and low-cost electrostatic spray deposition (ESD) process following our previous microstructural optimization [1,2]. A hierarchical nanostructured porous columnar-type layer was successfully obtained. The study was performed considering this AFL topped by strontium-doped lanthanum manganite (LSM) as the current collecting layer on a standard half-cell supported, composed of a typical Ni-YSZ cermet, a thin YSZ electrolyte, and a gadolinium-doped ceria (GDC, Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}) barrier layer. The electrochemical measurements have been investigated before and after a long-term test (at 700 °C for 1000 h) under electrolysis mode (- 0.5 A cm⁻², with 90 vol.% H₂O and 10 vol.% H₂ at the hydrogen side with a total flow rate of 15.5 Nml min⁻¹ cm⁻², air at the oxygen side and steam conversion (SC) of 25%). Rather good initial performance and reasonable degradation rate of 5.8 % kh⁻¹ were measured. Impedance spectra recorded before and after the long-term test revealed an increase in the pure ohmic resistance and the contribution at high frequencies. On the other hand, the durability test did not affect the medium and low frequencies in the impedance spectra. SEM (scanning electron microscopy) observations have shown that a Ni particle coarsening and migration away from the hydrogen electrode/electrolyte interface occurred in operation. This microstructural evolution could explain a significant portion of the evolution of the impedance spectra. Additionally, the structural and elemental evolution of the oxygen electrode through its thickness was thoroughly investigated by synchrotron μ -X-ray diffraction and fluorescence at micro-XAS beamline at Swiss Light Source (SLS), Paul Scherrer Institute (PSI), Switzerland. The degradation of the oxygen electrode was mainly attributed to the phase transitions of PrO_{1.833} while no substantial elementary interdiffusion was detected between the different layers. Finally, additional structural characterizations were performed on samples annealed at 700 °C for 1000 h and at 800 °C for 700 h without applied current. The results are discussed to provide a better understanding of the stability of the praseodymium oxide [3]. In particular, the structural analyses of the oxygen electrode aged under anodic polarization revealed the presence of GDC and an electrochemically active PrO_{1.714} phase in majority along with a small amount of PrO_{1.5 ≤ x ≤ 1.7} phase at the GDC/AFL interface. To conclude this PrO_{1.5 ≤ x ≤ 1.7} phase present in minority in the aged SOEC could be at the origin of the increase in the ohmic resistance since it is expected to be less conductive than PrO_{1.833}.

[1] Sharma R.K., Djurado E. An efficient hierarchical nanostructured Pr₆O₁₁ electrode for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 10787.

[2] Sharma R.K., Khamidy N.I., Rapenne L., Charlot F., Moussaoui H., Laurencin J., Djurado, E. Highly efficient architected Pr₆O₁₁ oxygen electrode for solid oxide fuel cell. *J. Power Sources*. **2019**, 419, 171.

[3] Yefsah L., Laurencin J., Hubert M., Sanchez D.F., Charlot F., Couturier K., Celikbilek O., Djurado E., Electrochemical performance and stability of PrO_{1.833} as an oxygen electrode for solid oxide electrolysis cells. *Solid State Ionics* **2023**, 399, 116316.

SO 16 : Thin Nanostructured Oxygen Electrodes for High-Performance Reversible Solid Oxide Cells

Adeel Riaz¹, Kosova Kreka², Alexander Stangl¹, Silvère Panisset¹, Fjorelo Buzi², Federico Baiutti², Laetitia Rapenne¹, David Jauffres³, Michel Mermoux⁴, Albert Tarancón^{2,5}, Mónica Burriel¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LMGP, 38000 Grenoble, France

²Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Sant Adrià del Besòs, Barcelona, Spain

³Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, 38000 Grenoble, France

⁴Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

⁵Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA), Barcelona, Spain

Reversible solid oxide cells (rSOCs) are highly efficient electrochemical energy conversion devices which can provide a promising pathway to green energy challenges. An important aspect for high performance and commercialization of these devices is the choice of the oxygen electrode material due to their high polarization resistance at intermediate-to-low temperatures (<700 °C). $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (L2NO4) is a promising electrode material due to its mixed ionic and electronic conductivity, high oxygen exchange activity and low activation energy. In this work, L2NO4 nanostructured thin films were first optimized in symmetrical cells, and then integrated as oxygen electrodes in state-of-the-art commercial cells. These commercial fuel electrode-supported cells were tested in both fuel cell and electrolysis modes, and then underwent mid-term stability tests, revealing higher performance compared to the state-of-the-art commercial reference cells. Post-mortem analysis showed that the nano-porous morphology of the electrodes was maintained, with no blocking interlayers forming between the different layers of the cell. The results highlight an important strategy to reduce the use of critical raw materials by using approximately 10-15 times less material, and at the same time, while simultaneously increasing power output per mass unit. This approach demonstrates better performance and enables lower temperature operations compared to state-of-the-art commercial cells with bulk oxygen electrodes.

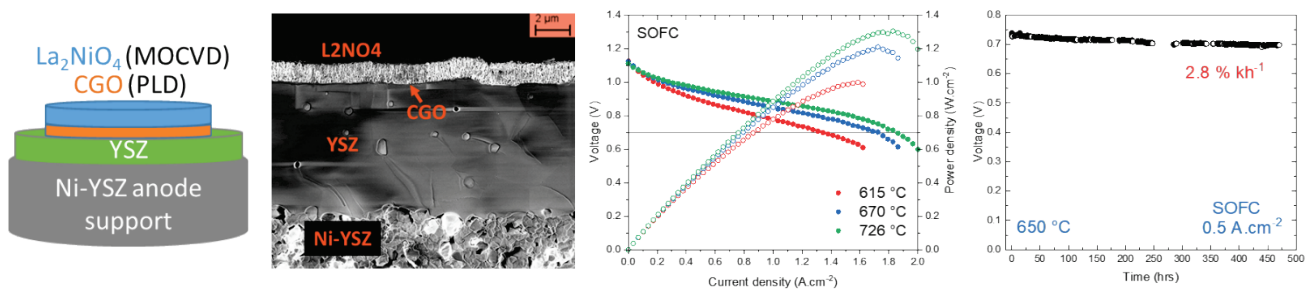


Figure: Electrochemical performance and stability of L2NO4 thin film oxygen electrode in SOFC mode on a commercial fuel electrode supported cell

SO17 : A method to measure oxygen surface exchange kinetics on porous mixed conducting oxides with simple determination of microstructure parameters

Clément Nicollet

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

In Solid Oxide Fuel Cells, oxygen electrode polarization related to electrochemical reactions at the gas/solid interface is often the dominant flux limiting mechanism. The most common materials used as oxygen electrodes are metal oxides with mixed ionic and electronic conductivity. Their performance as an oxygen electrode is a function of the kinetics of exchange between lattice oxygen defects and molecular oxygen in the gas phase. As such, there has been tremendous efforts to characterize the rate of this oxygen exchange on mixed conducting oxides, with a wide variety of techniques.

One technique uses electrical conductivity as tool to track the stoichiometry changes within the oxide. With stepwise changes of oxygen pressure in the atmosphere, the stoichiometry goes through a transient state and stabilize to a value that equilibrate the oxygen chemical potential with that of the gas phase. This technique, called electrical conductivity relaxation, is usually performed on highly dense ceramics, and carries information of oxygen surface exchange kinetics as well as bulk ionic diffusion of oxygen defects. The latter can often be predominant in the total conductivity transient, which make the determination of surface exchange kinetics rates less accurate.

In a recent work¹, we have introduced a variation of the electrical conductivity relaxation technique, which uses porous ceramics to improve the sensitivity to surface exchange processes. In this presentation, we will present this technique in-depth, and discuss the relevant parameters to consider for accurate measurements of surface exchange coefficients. The interpretation of relaxation profiles measured on porous ceramics requires an accurate description of the microstructure. The procedure proposed in this work features a simple determination of microstructural parameters from simple 2D images recorded by scanning electron microscopy. Then, those parameters are directly accounted for in the fitting procedure of the relaxation profiles with an adapted analytical model. The procedure is shown to be applicable on a wide range of mixed conducting oxides and microstructures.

1. Nicollet, C. et 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 : Effect of transition metal impurities on oxygen exchange kinetics in mixed ionic and electronic conducting oxides

Insaf Abdouli, Clément Nicollet

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

Understanding O₂ reduction kinetics at the surface of oxygen electrode is crucial to improve the performance of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). It is known that small amount of impurities at the surface of electrodes can dramatically affect performance and durability. In a recent study [1], it had been showed that the effect of an impurity oxide at the surface of a mixed conducting electrode can be directly linked to their acidity. Following an acidity scale proposed by Smith [2] it can be showed that basic impurities tend to enhance oxygen surface exchange kinetics, while acidic impurities tend to decrease it. However, this previous study only considered single valence oxides as impurities, to avoid competitive effect of potential redox effect of the impurity oxide. This means that the effect of transition metal oxides impurities remains to be determined.

In this work, we studied the effect of the infiltration of transition metal oxides on O₂/electrode surface exchange. Pr-doped ceria (Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ}) was used as oxygen electrode which is a mixed ionic and electronic conductor.

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

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

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

SO19 : Monitoring redox properties of transition metals in spinel type structures for improved oxygen exchange kinetics

Simon Guillon, Olivier Joubert, Clément Nicollet

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

Oxygen exchange kinetics is a critical parameter for the improvement and understanding of fuel cells and solid oxide electrolyzers. To enhance those kinetics, electrode materials require good ionic and electronic transport properties. However, other parameters can also influence these kinetics, such as the redox properties of the transition metal that make up the electrode material. Indeed, transition metals are directly involved in the charge transfer reaction that turns gaseous O_2 into lattice O^{2-} . However, studying of redox properties is not straightforward, because attempts at modifying the redox properties, for example by doping, will lead to a change in the transport properties. Therefore, it is difficult to separate the influence of redox and transport properties on oxygen reaction kinetics.

This work proposes a new approach to study redox effects during oxygen reaction with an electrode without changing the transport properties of the electrode material. First, a mixed conducting oxide is selected to provide charge transport (here $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$) [1], while a transition metal oxide with a spinel type structure is infiltrated at its surface to control the redox properties of the system. Then, the oxygen exchange kinetics of the composite is measured by electrical conductivity relaxation. By varying the spinel composition, it is possible to modify the redox properties without changing the transport properties of the system. The method is applied to the $AB_{2-x}M_xO_4$ spinel system, in which only M (Cu, Fe, Co, Ni, ...) is redox active, while A and B act as indirect force to modify the redox properties of the M centres while maintaining the spinel structure. Variations of Oxygen exchange kinetics are discussed as a function of composition, site distribution, and oxidation states of the iron in the spinel infiltrate [2] [3]. The analysis of site distribution and oxidation states is performed via Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) and X-ray diffraction.

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

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

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

SO20 : Étude exploratoire des propriétés de matériaux HoTaO_4 et HoNbO_4 pour cellules céramiques

Giulio Cordaro, Milad Moazzam, Bryce Mullens, Gianguido Baldinozzi, Guilhem Dezanneau

Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Lab. SPMS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

Dans le contexte énergétique actuel de réduction de l'impact environnemental, la recherche de nouvelles compositions reste une stratégie de choix pour continuer à améliorer les performances et à développer des technologies innovantes. Les cellules céramiques à conduction ionique permettent la conversion du combustible en énergie électrique et chaleur ou la production de combustible à partir d'électricité. Dans le cadre d'une étude fondamentale, nous avons exploré ici des solides oxydes innovants comme électrolytes à conduction ionique mixte.

Une série de structures de type fergusonite à base d'holmium a été synthétisée et caractérisée par diffraction de neutron en température et spectroscopie électrochimique d'impédance pour corrélérer la transition de phase aux propriétés de conduction ionique [1]. HoNbO_4 et HoTaO_4 ont été produits par voie solide à différentes températures pour stabiliser deux différentes structures monocliniques avec les groupes d'espace respectifs $I2/a$ et $P2/c$. Le polymorphe $P2/c$ de HoTaO_4 subit une transition de phase irréversible de premier ordre vers la structure tétragonal $I4_1/a$ de type scheelite à 1450 °C, qui se transforme en la structure monoclinique $I2/a$ après refroidissement. En revanche, la seule structure stable à température ambiante de HoNbO_4 est celle de type $I2/a$ qui se transforme réversiblement en $I4_1/a$ à 775 °C. Les mesures de conductivité montrent des valeurs modérées sous air ($\sim 10^{-6}$ S cm^{-1} at 800 °C pour $\text{HoTaO}_4 - I2/a$), liées au nombre limité de porteurs de charges. La conduction s'explique cependant par le transfert à travers des sites interstitiels d'oxygène, comme révélé par la diffraction neutronique. HoNbO_4 présente la plus faible conductivité an air et en Ar, avec une augmentation de l'énergie d'activation au-dessus de 775 °C, due à la transition de phase : monoclinique $I2/a \rightarrow$ tétragonal $I4_1/a$.

L'augmentation de la conductivité en atmosphère réductrice indique l'existence de la contribution électronique de type n pour tous les matériaux. La présence de conduction protonique est démontrée grâce à l'incrément de conductivité observé sous Ar humide par rapport à Ar sec. Un dopage de type accepteur (Zr^{4+} , Ti^{4+} ou Ge^{4+}) ou de type donneur (Mo^{6+} ou W^{6+}) est envisagé pour introduire des vacances d'oxygène ou des sites interstitiels supplémentaires afin d'augmenter la conductivité, similairement aux études sur LaNbO_4 qui montrent une augmentation de 2 ordres de magnitude de la conductivité protonique grâce au dopage par calcium [2].

Ce travail a été financé par l'ANR dans le cadre de l'appel AAPG2021 - CES50 (ANR-20-CE05-0001).

[1] B. G. Mullens, M Saura-Múzquiz, G. Cordaro, F. P. Marlton, H. E. Maynard-Casely, Z. Zhang, G. Baldinozzi, and B. J. Kennedy, *Chemistry of Materials* **2024**, 36, 5002-5016.

[2] R. Haugrud, T. Norby, *Nature Materials* **2006**, 5 (3), 193-196.

SO21 : Exploring Proton-Conducting $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Ceramics ($0 \leq x \leq 0.8$): Phase Diagram and Densification Strategies

Lozane Hamze, Olivier Joubert, Eric Quarez

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

Proton-conducting solid oxide electrolysis cells (PC-SOECs) are electrochemical devices that utilize a proton-conducting electrolyte, offering potential advantages in terms of efficiency, fuel flexibility, and reduced operating temperatures compared to traditional oxide ion-conducting SOECs [1]. However, there is a great need to find an electrolyte with good H^+ conductivity. Research has focused on Ba (Zr,Ce,Y) ceramic oxide electrolytes, with a perovskite ABO_3 structure [2]. The introduction of Yb into BZCY improved conductivity and membrane stability [3]. Despite the numerous studies on $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, none have examined their crystal structure in depth. In this talk, I will present our study on the crystal structure of the BZCYYb1711 member in detail [4].

This presentation expands on that study, covering the complete series of protonic electrolytes $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$), and examines the stability in CO_2 -containing atmosphere and densification challenges which are particular to this type of material. The compounds were synthesized by the glycine-nitrate process, resulting in pure and well-crystalline phases. Using combined neutron and X-ray diffraction, we investigate the crystal structure of the different members as a function of temperature. Analysis of the diffraction data has shown that the decrease in Zr content in $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, results in the loss of the cubic perovskite structure, which is replaced by a lower symmetry structure containing octahedral tilts. In addition, high-temperature stability tests were carried out on pure phases in hydrated H_2 and CO_2 atmospheres, showing greater stability for members with higher Zr content. Furthermore, densification issues were addressed using three different strategies for the $x = 0.4$ member. Conductivity measurements were performed in $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ gas up to 700°C on the sintered pellets with relative density $> 90\%$, differences in results were linked to the microstructure observed in SEM images.

This work has benefited from state aid managed by the national research agency under France 2030 bearing the reference 22-PEHY-0006.

References:

- [1] Zhang, W., Liu, M., Gu, X., Shi, Y., Deng, Z., & Cai, N. (2023). Water electrolysis toward elevated temperature: advances, challenges and frontiers. *Chemical Reviews*, 123(11), 7119-7192
- [2] Danilov, N. A., Starostina, I. A., Starostin, G. N., Kasyanova, A. V., Medvedev, D. A., & Shao, Z. (2023). Fundamental understanding and applications of protonic Y- and Yb-coped Ba (Ce, Zr) O_3 perovskites: state-of-the-art and perspectives. *Advanced Energy Materials*, 13(47), 2302175.
- [3] Yang, L., Wang, S., Blinn, K., Liu, M., Liu, Z., Cheng, Z., & Liu, M. (2009). Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$. *Science*, 326(5949), 126-129.
- [4] Manuscript Accepted, L.Hamze, et al. *Solid State Ionics*, (2024).

SO22 : Etude du diagramme ternaire Ba(Ce,Sn,Zr)_{0.8}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} comme céramiques conductrices des protons pour des piles à combustible et électrolyseurs.

O. Rahmouni^{1,2}, C. Pirovano², G. Cordaro¹, V. Duffort², M. Trentesaux², N. Nuns, G. Dezanneau¹, R.N. Vannier²

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*
email: omar.rahmouni@centralelille.fr

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet AUTOMAT-PROCELLS (AUTOMated exploration of MATerials for PROton-conducting solid oxide CELLS) financé par l'Agence Nationale de la Recherche française (ANR-20-CE05-000) dont l'objectif est de développer une approche à haut débit pour la recherche et la caractérisation de matériaux pour piles à combustible ou électrolyseurs céramiques à conduction protonique (PCFC/PCEC).

L'objectif final est la mise en place d'une stratégie efficace pour accélérer le développement des piles ou électrolyseurs à oxyde solide à conduction protonique. Ici, l'étude s'est concentrée sur le diagramme ternaire BaCe_{0.8}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{2.8} - BaZr_{0.8}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{2.8} - BaSn_{0.8}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{2.8}. Dans un premier temps, une approche expérimentale a été développée pour synthétiser de nombreuses compositions du diagramme en utilisant un robot de synthèse automatisé, d'une part, et en mélangeant des poudres fines de cerate, zirconate et stannate, avec des grains de taille nanométrique, d'autre part.

Dans un deuxième temps, les propriétés intrinsèques de ces composés ont été extraites pour obtenir des informations sur la structure, la stabilité thermochimique, l'hydratation et la conductivité. L'accent a été mis sur la caractérisation des propriétés de transport des oxydes par échange isotopique sous oxygène sec et sous vapeur d'eau en utilisant ¹⁸O₂ et H₂¹⁸O comme molécules marquées. Les conditions d'analyse ont d'abord été optimisées sur des pastilles denses des composés parents et des films minces de ces compositions préparés par ablation laser (PLD) sur des wafers de silicium. Nous avons finalement démontré la possibilité d'un criblage rapide des propriétés de transport de l'oxygène en réalisant la même étude sur une bibliothèque représentative du diagramme ternaire déposée par PLD sur un wafer de silicium. Les cinétiques de transfert d'oxygène à la surface de l'échantillon et de diffusion de l'oxygène dans le cœur de l'échantillon ont été extraites et leur évolution en fonction de la composition discutée.

SO23 : Optimisation d'une pile à combustible à oxyde solide basse température à électrolyte bi-couches

Ikram El-Otmani^{1,2}, Aurélie Rolle¹, Pascal Briois², Rose-Noelle Vannier¹

¹UMR 8181- UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide,

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, F-59000 Lille, France

²Univ. Franche-Comté-UTBM, FEMTO-ST, UMR CNRS 6174,

place Lucien Tharradin 25200 Montbéliard, France

ikram.el-otmani@univ-lille.fr

2

Les piles à oxyde solide (SOFC) se distinguent par leur capacité à utiliser une variété de combustibles. Ces piles fonctionnent grâce à une céramique conductrice par ions oxyde, typiquement la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ), qui permet de séparer deux atmosphères : le comburant d'un côté, et un combustible de l'autre. Pour assurer une conductivité optimale, ces dispositifs opèrent généralement à des températures élevées, au-delà de 700°C. Ce contexte technologique forme la base du projet FLEXISOC¹, au sein duquel ce projet s'inscrit. Ce projet vise à développer des SOFC robustes et flexibles vis-à-vis du combustible, capables de fonctionner à des températures plus basses, autour de 600°C.

Dans le cadre de ce travail, les recherches visent à réduire la température de fonctionnement à environ 600°C en utilisant des électrolytes bi-couches constitués d'une couche mince de cérium stabilisée ou de zircone stabilisée et d'une couche mince d'oxyde de bismuth stabilisé. Cette approche s'inspire des recherches de Wachsman *et al.*², qui annoncent la possibilité de diminuer les températures de fonctionnement à 350°C. Ces configurations permettent d'atteindre une puissance de 2 W/cm² à 650°C, avec des optimisations visant 3,5 W/cm² à 700°C, dépassant les performances actuelles³. L'objectif principal est de concevoir une cellule SOFC innovante en utilisant différentes techniques de dépôts (sérigraphie, spin coating et pulvérisation cathodique), ainsi que la recherche et l'optimisation des matériaux d'électrode à air pour améliorer les performances électrochimiques des cellules étudiées.

Après avoir situé le contexte bibliographique du travail, les premiers résultats concernant les synthèses des matériaux, l'optimisation des assemblages, les caractérisations structurales, microstructurales et électrochimiques seront représentés.

Remerciements

Nous remercions le CNRS, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et le programme PEPR-H₂ dans le cadre du projet FLEXISOC pour le financement de ces travaux.

[1] <https://www.pepr-hydrogene.fr/projets/flexisoc/>

[2] E.D. Wachsman, K.T. Lee, Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells, *Science* **2011**, 334, 935

[3] Low-temperature solid-oxide fuel cells, E.D. Wachsman, T. Ishihara, J.A. Kilner, *MRS Bulletin* **2014**, 39, (2014) 773

SO24 : Optimizing YSZ Electrolyte Deposition via MOCVD for Enhanced Thin Film Solid Oxide Cells

Simon Vernier¹, Vincent Astié², Jean-Manuel Decams², Carmen Jiménez¹, Mónica Burriel¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble-INP, LMGP, Grenoble, 38000 France

²Annealsys, 139 rue des Walkyries, 34000 Montpellier, France

The high ionic conductivity and good mechanical properties of yttria-stabilised-zirconia (YSZ) make it the most studied and widespread electrolyte used in solid oxide cells (SOCs). Thin film-based devices represent an attractive alternative to conventional high temperature SOC and could provide in the future relatively low temperature operation (< 500 °C) with good efficiency [1]. When decreasing the electrolyte layer thickness, it could be interesting to lower the yttria content of the film from 8YSZ (8 mol% Y₂O₃) to 3YSZ (3 mol% Y₂O₃) to increase its mechanical flexibility [2]. However, this decrease is expected to result in a loss of ionic conductivity [3]. This work, intends to overcome this limitation by optimising the deposition conditions to find the best compromise between mechanical stability and ionic conductivity for such thin YSZ layers (tens to hundreds of nanometres).

Pulsed Liquid Injection Metal-Organic Chemical Vapour Deposition (PLI-MOCVD) was used to deposit 4YSZ, 6YSZ, and 8YSZ thin films with thickness ranging from 40 nm to 800 nm. Many deposition parameters, such as the temperature, the precursor flow rate, the yttria content or the presence of remote plasma have been modified to obtain optimised polycrystalline, dense, pinhole-free layers. The morphological properties and chemical composition of films deposited on several substrates have been investigated using SEM, (GI)XRD, TEM, and EPMA, and allowed to confirm the targeted dense and polycrystalline nature of the layers for 4YSZ and 6YSZ. The films present a mixture of cubic and tetragonal YSZ grains of different sizes depending on the precursor flow rate. However, films with a high Y₂O₃ substitution (≥8YSZ) did not present a dense morphology for the studied deposition conditions. Both in-plane and across plane ionic conductivities of the material have been measured by electrochemical impedance spectroscopy for the dense films. The results indicate that the 4YSZ films present a high ionic conductivity, similar to what is expected from bulk 8YSZ samples and slightly higher for 6YSZ. The YSZ films deposited by MOCVD presented in this work could therefore be used as thin film electrolytes, instead of the more usual 8YSZ, thanks to their expected better mechanical behaviour.

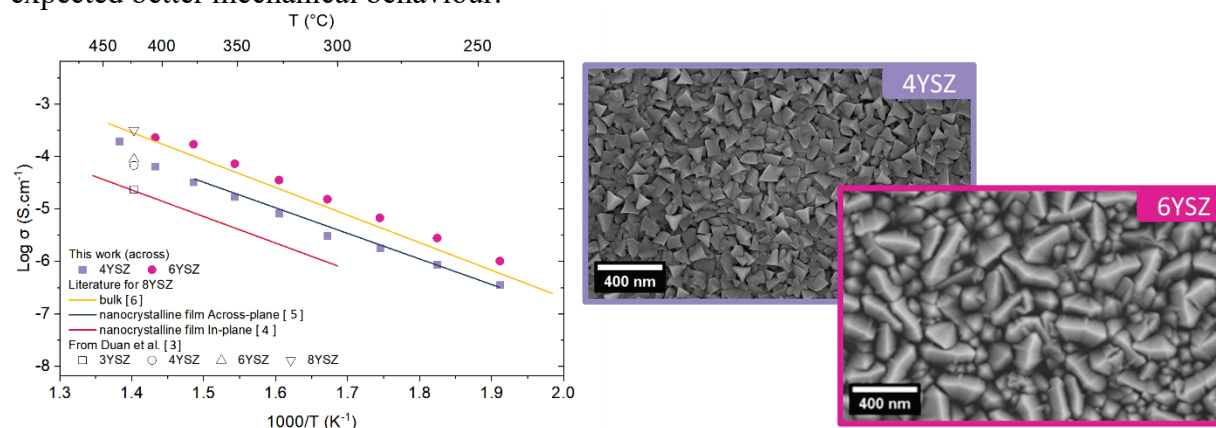


Figure 10: Ionic conductivity comparison between the 4YSZ and 6YSZ thin films deposited by MOCVD on silicon-based substrate and literature data for 8YSZ [4-6]. SEM images YSZ 600 nm thick films for both compositions.

- [1] Lee, Y. H. et al. Nano Lett. 20, 2943–2949 (2020).
- [2] Won, B. R et al. J. Eur. Ceram. Soc. 42, 5813–5819 (2022).
- [3] Duan, H. et al. ACS Comb. Sci. 15, 273–277 (2013).
- [4] Navickas, E et al. J. Electrochem. Soc. 159, B411–B416 (2012).
- [5] Navickas, E. et al. Solid State Ionics 211, 58–64 (2012).
- [6] Joo, J. & Choi, G.. Solid State Ionics 177, 1053–1057 (2006).

SO25 : Advancing Oxygen-Ion Transport Studies with Innovative Isotope Exchange Raman Spectroscopy (IERS) Measurements

Alexander Stangl¹, Zonghao Shen¹, Dolors Pla¹, Caroline Pirovano², Odette Chaix-Pluchery¹, Federico Baiutti³, Francesco Chiabrera³, Albert Tarancón³, Carmen Jimenez¹, Michel Mermoux⁴ and Mónica Burriel¹

¹ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble-INP, LMGP, 38000 Grenoble France

² Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, 59000 Lille, France

³ Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Barcelona, Spain

⁴ Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000, Grenoble, France

Raman spectroscopy is a non-destructive vibrational spectroscopy technique that offers valuable insights into the structural characteristics of materials by using scattered light to measure the vibrational energy modes of a sample. As the vibrational frequency of a specific mode is inversely proportional to the effective reduced mass, its wavenumber is sensitive to the mass of the atoms constituting the molecule or the crystal and varies for different isotopes. It is thus possible to determine the concentration of a specific isotope in a material and to measure its spatial or temporal variations by carrying out *in situ* Raman measurements.

The Isotope Exchange Raman Spectroscopy (IERS) technique is based on the continuous measurement of a specific Raman mode of a given material (such as an oxide) while it is exposed to an isotope-enriched atmosphere (e.g. ¹⁸O) within a temperature-controlled environment. It allows for the estimation of the isotopic concentration as a function of time (and/or position), facilitating the measurement of ion transport kinetics, including oxygen surface exchange and diffusion coefficients, in functional materials. This innovative approach was first developed for gadolinium-doped ceria (CGO), a well-know ionic conducting oxide typically used as an electrolyte in solid oxide cells.^[1] For thin films, we demonstrated that employing various sample configurations allows for the *in situ* measurement of both in-plane and out-of-plane kinetic coefficients. In addition, the IERS technique has been further developed and expanded to the study of several mixed ionic electronic perovskites thin films, but also bulk materials and composites. During my presentation, I will discuss the latest findings, as well as the advantages and limitations of the technique.

[1] A. Stangl, D. Pla, C. Pirovano, O. Chaix-Pluchery, F. Baiutti, F. Chiabrera, A. Tarancón, C. Jiménez, M. Mermoux, M. Burriel, *Adv. Mater.* **2023**, 35, 1.

SO26 : Isotopic Exchange Raman Spectroscopy (IERS) multidimensional analysis on Pr and Gd-doped ceria

Zonghao Shen¹, Miguel A. Morales-Zapata², Alodia Orera², Miguel Laguna-Bercero², Carmen Jiménez¹, Mónica Burriel¹

¹*Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble-INP, LMGP, 38000 Grenoble, France*

²*Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, c/ María de Luna 3, 50018, Zaragoza, Spain*

Ruddlesden-Popper phase oxides such as $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ have been proposed as a promising alternative to conventional perovskite-structured materials for use as oxygen electrodes for Solid Oxide Cells (SOCs). However, it has been shown that $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ undergoes a structural evolution to a higher order phase $\text{Pr}_3\text{Ni}_4\text{O}_{10\pm\delta}$ and PrO_x under certain conditions and reacts with a Gd-doped ceria (CGO) interlayer to form a $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ (CGPO) phase.¹ Albeit the limited stability of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ raises debate about its long-term electrochemical performance, the decomposition phases $\text{Pr}_3\text{Ni}_4\text{O}_{10\pm\delta}$ and CGPO are potentially suitable candidates for electrode materials in SOCs.^{2,3}

In this work, a solid solution of single-phase CGPO and composite phases of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ and CGO have been prepared and investigated. The oxygen diffusion kinetics were studied via isotopic exchange Raman spectroscopy (IERS), an alternative to the well-established conventional approach using isotopic exchange depth profiling combined with secondary ion mass spectrometry (IEDP-SIMS). This novel isotopic exchange Raman spectroscopy methodology, based upon the Raman frequency shift due to the changes in isotope concentration, has been demonstrated as a powerful technique to study the oxygen diffusion and surface exchange kinetics *in situ* with unprecedented time resolution.⁴ Moreover, due to the incorporation of rare earth elements, a negative frequency shift of the single Raman-allowed mode in pure CeO_2 (F_{2g} at $\sim 464\text{ cm}^{-1}$) has been observed together with an increase in intensity of the bands, due to the formation of oxygen vacancies. Here, this technique was applied to Pr, and Gd-doped ceria bulk materials with a multidimensional analysis demonstrating its ability to study simultaneously the defect chemistry and the oxygen diffusion kinetics in CPGO bulk materials.

References:

- [1] C.-Y. Tsai *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, 44 (2019) 31458-31465
- [2] Z. Xie *et al.*, *J. Phys. Energy*, 5 (2023) 045005
- [3] M. A. Laguna-Bercero *et al.*, *ECS Trans.*, 91 (2019) 2409
- [4] A. Stangl *et al.*, *Adv. Mater.*, 35 (2023) 2303259

SO27 : Optimisation de cellules céramiques à conduction protonique

**Maëlys Charleux^{1,2}, Victoire Lescure^{1,2}, Aurore Andrieux¹,
Lionel Combemale¹, Pascal Briois², Gilles Caboche¹**

¹ICB Université de Bourgogne, 9 Avenue Alain Savary, 21078 Dijon, France

²Institut FEMTO-ST, Université de Technologie de Belfort Montbéliard,
15B, Avenue des Montboucons, 25030 Besançon, France

Le projet PROTEC, axé sur la production d'hydrogène décarboné, vise à développer des cellules d'électrolyse à base de céramique à conduction protonique (PCEC) en optimisant les processus de mise en forme et leur mise à l'échelle. En parallèle, les matériaux, l'architecture et les interfaces sont également étudiés [1].

Les matériaux utilisés pour la fabrication des PCEC sont des oxydes à structure pérovskite comme le $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ (BZY) ou $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BCY). Le mélange de ces deux oxydes permet d'obtenir un composé chimiquement stable et bon conducteur protonique, le $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) [2]. L'électrode à hydrogène est fabriquée à partir d'un mélange de BZCY et de NiO (appelé cermet), afin d'obtenir une microstructure poreuse. L'électrolyte, dense, est composé de BZCY avec 1% mas. de ZnO. Enfin, l'électrode à air, qui doit elle aussi être poreuse, est composée de BZCY et de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (LNF).

Une étude est menée sur la mise en forme des PCEC de différentes compositions (BZCY, BZCYYb) afin d'optimiser au maximum les performances électrochimiques. Les procédés utilisés pour la fabrication des cellules sont le coulage en bande et le « spray coating » : l'électrode à H_2 et l'électrolyte sont co-coulés puis co-frittés à une température de 1350°C pendant 10h. Par la suite, l'électrode à air est déposée sur la demi-cellule par spray avant d'être recuite à 1000°C pendant 2h. L'influence de l'épaisseur de l'électrolyte et de l'électrode à air sur les performances est aussi étudiée.

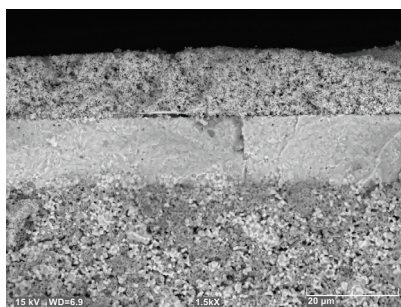


Figure 11 : Micrographie MEB d'une cellule complète

En parallèle, une seconde étude est menée sur la réalisation d'électrolyte par dépôt physique en phase vapeur (PVD), afin d'en abaisser l'épaisseur sous $5\ \mu\text{m}$. Après des recherches sur la stabilité des conditions de pulvérisation des cibles de Ba et de Zr-Y au sein d'une atmosphère réactive, des premiers dépôts ont été réalisés sur des cermets obtenus par coulage en bande.

[1] <https://www.pepr-hydrogene.fr/projets/protec/>

[2] Marrony, M. *Proton-Conducting Ceramics: From Fundamentals to Applied Research*, 0 ed.; Jenny Stanford Publishing, 2015. <https://doi.org/10.1201/b18921>.

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour son soutien dans le cadre du programme France 2030 et de la référence ANR-22-PEHY-0006 (projet PEPRH2-PROTEC).

SO28 : Mise en œuvre de procédés pour la fabrication de cellules de piles à combustible et d'électrolyseurs présentant des architectures texturées

Marine Benoist, Anne Aimable, Emilie Béchade, Pierre-Marie Geffroy

Univ. Limoges, CNRS, IRCER, Centre Européen de la Céramique, F-87000, Limoges, France

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet CELCER-EHT, et vise à développer des procédés de fabrication de cellules performantes pour des applications telles que les piles à combustible ou les électrolyseurs à hautes températures. Deux procédés sont développés (coulage en bande traditionnel et coulage en bande par inversion de phase), dont l'objectif est d'obtenir des matériaux d'électrode, présentant des microstructures texturées.

D'une part le coulage en bande traditionnel, très largement utilisé pour la fabrication de cellules électrochimiques céramiques, autant dans le milieu de la recherche que par les industriels du domaine, permet d'obtenir des bandes céramiques aussi bien denses que poreuses. Le taux de porosité peut être adapté en ajustant la concentration en agents porogènes. Ces agents porogènes sont pyrolysés pendant le traitement thermique, ce qui laisse place à de la porosité avec une taille de pores contrôlée.

D'autre part, le procédé de coulage en bande par inversion de phase a également été développé [1]. Ce procédé a la capacité de générer des porosités sous forme de canaux orientés, offrant une microstructure spécifique, impliquant généralement trois composés : un polymère préalablement dissous dans un solvant, et un non-solvant. L'inversion de phase se déclenche quand la bande est mise en contact avec le non-solvant. A l'interface entre le solvant et le non-solvant, une inter-diffusion entre les espèces se produit, conduisant à la précipitation du polymère, et en parallèle, à la création d'un réseau de porosité orientée à travers l'épaisseur de la bande. Afin de réguler la formation des canaux, et plus particulièrement la texturation de la porosité, une étude a été menée sur les effets des paramètres liés à la formulation des suspensions [2]. Cette microstructure spécifique est intéressante pour les propriétés de perméabilité aux gaz en comparaison au coulage en bande traditionnel, bien que certaines limites en termes de résistance mécanique aient été observées. Les performances des CERMET obtenus, relatives à leurs propriétés mécaniques et de perméabilité aux gaz, ont été comparées.

[1] M. Benoist, E. Béchade, A. Aimable et P-M. Geffroy. « Procédé de co-coulage et/ou co-extrusion par inversion de phase utilisant un gel d'eau à viscosité adaptée », *France Brevet* 2403121, 2024.

[2] Xin Shao, Dehua Dong, Gordon Parkinson and Chun-Zhu Li. « Microstructure control of oxygen permeation membranes with templated microchannels », *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 410.

SO 29 : RROC : Développement de piles à combustible monolithiques réversibles et robustes

C. Guillet¹, A. Aimable¹, E. Bechade¹, E. Bichaud², P-M. Geffroy¹

¹ IRCER, UMR7315, 12 Rue Atlantis, 87280 Limoges, France

² SRT Microcéramique, Rue de Mons, 41100 Vendôme, France

Le projet RROC (Robust & Reversible Oxide fuel Cell) vise à développer une cellule de pile à combustible réversible (modes SOFC et SOEC) présentant une durabilité augmentée et des performances électrochimiques similaires ou supérieures par rapport à l'état de l'art actuel. Ces travaux sont réalisés dans le cadre d'un partenariat entre ENGIE, SRT microcéramique et les laboratoires IMN, ICMCB, LaMé, IRCER.

Ces dispositifs électrochimiques doivent fonctionner à hautes températures (700 – 1000 °C) pour bénéficier de performances suffisantes, ce qui a pour effet d'amplifier les phénomènes de dégradations chimiques et thermo-mécaniques du système. Plusieurs axes d'amélioration sont à l'étude dans ce projet. Nous cherchons notamment à optimiser la microstructure des couches ainsi que l'architecture globale de la cellule pour résister davantage aux diverses contraintes thermo-mécaniques au cours du fonctionnement de la cellule. Par ailleurs, l'utilisation d'une architecture monolithique de cellule sera également étudiée pour répondre à ces objectifs, comme proposée par Hagen et al. dans de récents travaux¹.

Ce travail porte donc sur l'élaboration d'une électrode support en NiO-3YSZ, qui sera recouverte d'une électrode fonctionnelle NiO-8YSZ et d'un électrolyte en 8YSZ. Les propriétés du cermet obtenu, après la réduction de l'électrode, doivent contribuer à améliorer notamment la résistance mécanique de l'ensemble. Pour ce faire, nous testons différentes formulations et voies de coulage en bande pour obtenir à la fois des épaisseurs et des microstructures optimales. Un cermet avec une microstructure innovante à porosité contrôlée sera proposé en s'appuyant sur des simulations numériques et des caractérisations du matériau.

[1] Hagen, A., & Hendriksen, P. V. (2017). *Progress of SOFC/SOEC Development at DTU Energy: From Materials to Systems*. *ECS Transactions*, 78(1), 145–153. doi:10.1149/07801.0145ecst

SO30 : Selective Leaching Method for Separating Critical Material Layers from Solid Oxide Cell for Recycling

Valentin Brard, Olivier Joubert, Annie Le Gal La Salle

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

In the hope of a low-carbon future, Europe has launched a strategy to produce lower-carbon hydrogen using electrolyser powered by decarbonized energies. One of the goals is to increase the electrolysis capacity from 35 kt of H₂ in 2022 to 22 Mt in 2030¹. To achieve this, the solid oxide electrolyser is a key technology for stationary hydrogen production, with production efficiencies reaching 60% for system-total efficiency and 90% for stack efficiency². However, the design of solid oxide cells (SOCs) requires critical and strategic resources from mining industries³.

The solution of recycling the materials constituting SOC's to limit the impact of their extraction has been considered recently, notably within the scope of the European project NOUVEAU, which also aims to reduce the use of rare earth elements (RRE) such as lanthanum. Most of the research or studies rely on hydrothermal or hydrometallurgical processes already used in battery recycling⁴⁻⁶. We can mention the works of Sarnier et al., and Yenesew et al., for the separation and reuse of materials from a complete cell^{7,8}.

The work carried out within IMN has also focused on the separation and recovery of the different materials that make up the commercial SOC's from SRT Microceramics. The method employing various nitric acid-based solutions to leach the materials one by one: lanthanum, strontium, iron, cobalt oxides (LSCF); nickel oxide (NiO); and gadolinium-doped ceria (GDC). The latter is important because it mainly contains RRE and is often ignored in other studies. Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is recovered at the end of the process as a solid residue that has not dissolved. The solutions used to recover each material are thermally treated to obtain reusable oxides. All materials and solutions are characterized by XRD, ICP-AES, and SEM/EDX.

Acknowledgement

CNRS, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche and European Union's Horizon Europe research and innovation program under grant agreement N°101058784 are acknowledged for funding.

References

- (1) Global Hydrogen Review 2022. **2022**.
- (2) Min, G.; Choi, S.; Hong, J. A Review of Solid Oxide Steam-Electrolysis Cell Systems: Thermodynamics and Thermal Integration. *Appl. Energy* **2022**, *328*, 120145.
- (3) Ferriz, A. M.; Bernad, A.; Mori, M.; Fiorot, S. End-of-Life of Fuel Cell and Hydrogen Products: A State of the Art. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44* (25), 12872–12879.
- (4) Kamiya, M.; Mori, Y.; Kojima, T.; Sasai, R.; Itoh, H. Recycling Process for Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Ceramics Using a Hydrothermal Treatment. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2007**, *9* (1), 27–33.
- (5) Saffirio, S.; Anelli, S.; Pylypko, S.; Rath, M. K.; Smeacetto, F.; Fiorilli, S. Recycling and Reuse of Ceramic Materials from Components of Waste Solid Oxide Cells (SOCs). *Ceram. Int.* **2024**.
- (6) Kaiser, C.; Buchwald, T.; Peuker, U. A. Ultrasonic Decoating as a New Recycling Path to Separate Oxygen Side Layers of Solid Oxide Cells. *Green Chem.* **2024**, *26* (2), 960–967.
- (7) Sarnier, S.; Menzler, N. H.; Hilgers, A.; Guillon, O. Recycling and Reuse Strategies for Ceramic Components of Solid Oxide Cells. *ECS Trans.* **2023**, *111* (6), 1369.
- (8) Yenesew, G. T.; Quarez, E.; Le gal la salle, A.; Nicollet, C.; Joubert, O. Recycling and Characterization of End-of-Life Solid Oxide Fuel/Electrolyzer Ceramic Material Cell Components. *Resour. Conserv. Recycl.* **2023**, *190*, 106809.

SO31 : Optimisation d'Électrolyseurs à Carbonates Fondus: Modélisation Numérique pour Réduire les Risques de Dépôts de Carbone et Améliorer le Transfert Thermique

Durand Tsiatsipy^{1,2}, Dominique Grondin¹, Jonathan Deseure³, Krishna Busawon², Jean-Jacques Kadjo¹

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

²Université des Mascareignes, Avenue de la Concorde, Roches Brunes, Rose Hill, Maurice

³Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

Inspirée de la technologie des piles à combustible à carbonates fondus, l'électrolyse haute température à carbonates fondus (MCEC) est envisagée comme solution alternative pour la production d'hydrogène (H₂) ou de gaz de synthèse (H₂+CO)[1]. Ce processus est toutefois confronté à des défis majeurs, tels que les dépôts de carbone et les contraintes thermiques, qui sont exacerbés en l'absence d'une gestion optimale des paramètres opérationnels[2],[3].

Pour aborder ces problématiques, cette étude vise à développer un modèle numérique 2D stationnaire utilisant COMSOL Multiphysics[®]. Le modèle prend en compte les réactions électrochimiques, la réaction inverse de gaz à l'eau (Reverse Water Gas Shift) ainsi que les transferts de charge, de matière, de chaleur et les flux fluidiques. Une validation du modèle a été réalisée en comparant les résultats de la simulation avec des données expérimentales[4], permettant ainsi de calibrer le modèle pour refléter les phénomènes physiques observés. Le modèle validé a permis d'évaluer le risque de formation de dépôts de carbone sur la cathode, en envisageant la réaction de Boudouard comme mécanisme potentiel. Des analyses d'équilibre thermodynamique ont été utilisées pour quantifier ce risque[5]. Une étude de l'impact de la configuration d'alimentation (co ou contre-courant) sur la distribution de température a été également menée.

Les résultats de simulations ont permis de montrer que les températures critiques, favorisant la formation de carbone, se situent entre 630°C et 650°C. Ces résultats soulignent l'importance de contrôler précisément la température au sein de la cellule pour prévenir les dépôts de carbone. Ensuite, les résultats obtenus ont également indiqué que la température maximale de la cellule s'est avérée inférieure dans l'alimentation à contre-courant par rapport à l'alimentation à co-courant. En conclusion, l'étude recommande l'adoption d'une configuration contre-courant pour uniformiser la distribution de la température à travers la cellule, ce qui pourrait significativement améliorer la performance et prolonger la durabilité de la MCEC. Ce modèle constitue un outil d'optimisation des conditions opératoires mais également du design des électrolyseurs à carbonates fondus.

Remerciements

Ce travail a reçu le soutien financier de la Région Réunion et de l'Union Européenne – Programme FEDER INTERREG 2021-2027, dont l'Autorité de Gestion est à la Région Réunion. L'Europe s'engage à La Réunion avec le fonds FEDER.

Références

- [1] L. Hu, H. Ekström, G. Lindbergh, and C. Lagergren, 'A Model for Analysis of the Porous Nickel Electrode Polarization in the Molten Carbonate Electrolysis Cell', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 8, p. H5197, May 2017, doi: 10.1149/2.0311708jes.
- [2] H. Meskine *et al.*, 'CO₂ electrolysis in a reversible molten carbonate fuel cell: Online chromatographic detection of CO', *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 46, no. 28, pp. 14913–14921, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.028.
- [3] M. A. Murmura, S. Lo Conte, F. Santoni, M. Della Pietra, L. Turchetti, and M. C. Annesini, 'Two-dimensional modeling and experimental investigation of an inverse molten carbonate fuel cell', *J. Power Sources*, vol. 573, p. 233103, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233103.
- [4] J. P. Perez-Trujillo, F. Elizalde-Blancas, M. Della Pietra, and S. J. McPhail, 'A numerical and experimental comparison of a single reversible molten carbonate cell operating in fuel cell mode and electrolysis mode', *Appl. Energy*, vol. 226, pp. 1037–1055, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.05.121.
- [5] J.-M. Klein, Y. Bultel, M. Pons, and P. Ozil, 'Modeling of a Solid Oxide Fuel Cell Fueled by Methane: Analysis of Carbon Deposition', *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 4, no. 4, pp. 425–434, May 2006, doi: 10.1115/1.2759504.



Fédération de recherche Hydrogène

**RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA SESSION
SYSTEMES**

**Responsables scientifiques : Nadia Yousfi Steiner &
Christophe**

**REUNION PLENIERES de la Grande Motte,
7-11 octobre 2024**

SYS1 - AlphaPEM: un modèle de pile à combustible PEM 1D dynamique et open-source pour des applications embarquées

Raphaël Gass^{1,2}, Zhongliang Li¹, Rachid Outbib², Samir Jemei¹, Daniel Hissel^{1,3}

¹Université de Franche-Comté, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, Belfort, France

²Aix Marseille Univ, CNRS, LIS, Marseille, France

³Institut Universitaire de France

L'utilisation de logiciels basés sur la physique simulant les piles à combustible PEM permet de décrire leurs états internes là où des capteurs ne peuvent pas être placés, tels que la concentration d'hydrogène dans la couche catalytique de chaque cellule, ou la quantité d'eau liquide présente dans chaque couche de diffusion des gaz. Ces informations sont précieuses car les piles à combustible sont des convertisseurs complexes, difficiles à opérer, et les données fournies par des capteurs non intrusifs ne suffisent pas pour permettre un contrôle précis de leurs états internes. Par conséquent, l'utilisation d'un modèle est essentielle pour améliorer l'observation en temps réel des états physiques internes, pour ensuite déployer un contrôle spécifique basé sur ces observations afin d'augmenter l'efficacité, la densité de puissance et la durée de vie des piles à combustible.

Les auteurs ont développé AlphaPEM, le premier modèle 1D dynamique, biphasique, isotherme et open-source, pour les systèmes piles à combustible PEM. Il est conçu pour le diagnostic et le contrôle en temps réel de systèmes embarqués, équilibrant précision et rapidité d'exécution. Il simule l'évolution dynamique des états internes de la pile à combustible, de ses auxiliaires et de la tension résultante, en fonction des conditions opératoires et de la densité de courant imposée. Ce logiciel est écrit en Python pour sa lisibilité et sa facilité d'écriture, et est déployé en open-source. Il s'appuie sur les travaux précédents des auteurs, y compris une revue critique de la physique en jeu¹ et une formulation des équations pour la résolution numérique validée expérimentalement². La conception modulaire du code permet d'ajouter facilement de nouvelles fonctionnalités, telles que l'incorporation du transfert de chaleur au sein de la pile à combustible.

Le logiciel AlphaPEM simule la dynamique des états internes des piles à combustible pour toutes densités de courant et conditions opératoires qui lui sont imposées. En particulier, il est possible de lui appliquer une densité de courant en créneaux ou d'utiliser des profils de courant permettant de générer des courbes de polarisation ou de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Le logiciel inclut des bases de données provenant de diverses piles à combustible réelles³⁻⁶ pour faciliter son adoption, et permet aussi aux utilisateurs d'insérer librement les caractéristiques d'autres piles à combustible. Un programme automatisé pour calibrer les paramètres indéterminés des piles est inclus dans AlphaPEM. Ces paramètres sont calibrés à l'aide de l'algorithme génétique open-source 'geneticalgorithm2'⁷. Une interface utilisateur graphique est également incluse pour faciliter l'utilisation du programme. Enfin, AlphaPEM peut être utilisé pour comparer des modèles similaires, ou pour aider à la calibration de modèles plus complexes.

Références:

- [1] R. Gass, Z. Li, R. Outbib, S. Jemei, D. Hissel, *Journal of The Electrochemical Society*, **2024**, Volume 171, Number 3.
- [2] R. Gass, Z. Li, R. Outbib, D. Hissel, S. Jemei, *An Advanced 1D Physics-Based Model for Enhancing Control Performances in PEM Hydrogen Fuel Cells*, *arXiv preprint*, **2024**.
- [3] L. Fan, G. Zhang, K. Jiao, *Energy Conversion and Management*, **2017**, 150, 763–774.
- [4] B. Xie, G. Zhang, Y. Jiang, et al., *eTransportation*, **2020**, 6 100090.
- [5] EH Group Clean Energy Generation, <https://www.ehgroup.ch/>.
- [6] Baltic Fuel Cells, <https://www.balticfuelcells.de/htmldocs/en/index.shtml>.
- [7] D. Pascal, *Geneticalgorithm2*, <https://github.com/PasaOpasen/geneticalgorithm2>, **2024**.

SYS2 - Modélisation des performances et des dégradations d'une pile à membrane échangeuse de protons appliqué à la mobilité lourde

PETTI Alexandre

Mines Paris, Université PSL, Centre des Procédés, Energies Renouvelables, Systèmes Energétiques et Electriques, 1 rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis

Afin de réduire les émissions de CO₂ dans le secteur du transport, des alternatives aux moteurs à combustion interne (ICEV) utilisant des énergies fossiles sont étudiées. Parmi celles-ci, la pile à combustibles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est une solution particulièrement adaptée aux semi-remorques [1].

Cependant, cette technologie, bien que mature, reste trop coûteuse par rapport aux ICEV. Cela est dû à deux facteurs. Le premier concerne le faible déploiement des infrastructures de production et de ravitaillement en hydrogène, et le second est le coût plus élevé des matériaux de fabrication. En effet, les PEMFC utilisent des matériaux coûteux, et leur durée de vie est plus courte que celle des ICEV en raison de nombreuses dégradations [2].

En effet, les PEMFC sont des systèmes électrochimiques et sont donc sujettes à des dégradations chimiques, thermiques et mécaniques. Les dégradations les plus importantes étant chimiques et intervenant à tout niveau au sein de l'assemblage membrane-électrode. La plupart de ces dégradations pourront s'observer par des changements structurels de la PEMFC [3].

Afin de comprendre et réduire les dégradations impactant les performances d'une PEMFC, le développement d'un modèle est nécessaire pour éviter des coûts élevés de tests et de développement. Ce modèle doit être capable de suivre les variations des conditions de fonctionnement appliquées aux véhicules et d'intégrer les dégradations entraînant des baisses de performance et une réduction de la durée de vie de la PEMFC.

Dans le cadre de cette thèse, un modèle semi-empirique 0D sera développé. La création et la validation de ce modèle se feront en deux étapes. La première étape se concentre sur la modélisation des performances d'une PEMFC dans diverses conditions de fonctionnement représentatives des situations réelles. La seconde partie étudiera les mécanismes de dégradation et comment les intégrer dans le modèle de performance.

Actuellement, un modèle de performances a été développé sur la base des travaux de la littérature [4,5] et comparé à des résultats issus de cette même littérature afin d'en évaluer la précision et les limites.

Cette étape étant faite, des dégradations seront progressivement ajoutées au modèle, basées sur des tests de dégradation accélérés réalisés sur banc au sein des laboratoires partenaires.

[1] Luo Yang, Wu Yinghong, Li Bo, et al. Development and application of fuel cells in the automobile industry *Journal of Energy Storage*. **2021**;42:103124.

[2] Cunanan Carlo, Tran Manh-Kien, Lee Youngwoo, Kwok Shinghei, Leung Vincent, Fowler Michael. A Review of Heavy-Duty Vehicle Powertrain Technologies: Diesel Engine Vehicles, Battery Electric Vehicles, and Hydrogen Fuel Cell Electric Vehicles *Clean Technologies*. **2021**;3:474–489. Number: 2 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

[3] Dafalla Ahmed Mohamed, Wei Lin, Habte Bereket Tsegai, Guo Jian, Jiang Fangming. Membrane Electrode Assembly Degradation Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review *Energies*. **2022**;15:9247. Number: 23 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

[4] Vetter Roman, Schumacher Jürgen O.. Free open reference implementation of a two-phase PEM fuel cell model *Computer Physics Communications*. **2019**;234:223–234.

[5] Goshtasbi Alireza, Chen Jixin, Waldecker James R., Hirano Shinichi, Ersal Tulga. Effective Parameterization of PEM Fuel Cell Models—Part I: Sensitivity Analysis and Parameter Identifiability *Journal of The Electrochemical Society*. **2020**;167:044504. Publisher: IOP Publishing.

SYS3 - Approche hybride pour la prédiction de la dégradation des performances d'une pile à combustible de type PEM basse température

**Serigne Daouda Pene^{1,2}, Antoine Picot¹, Fabrice Gamboa², Nicolas Savy²,
Christophe Turpin¹, Amine Jaafar¹**

¹*Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie, UMR 5213, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, Toulouse Cedex 7, 31071, France*

²*Institut de Mathématiques de Toulouse, UMR 5219, CNRS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, Toulouse Cedex 9, 31062, France*

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]. L'objectif de cette communication est de présenter une approche hybride que nous avons développée pour la prédiction de la dégradation des performances d'une pile à combustible de type PEM basse température. La méthode consiste à extraire, dans un premier temps, des paramètres clés liés aux pertes d'activation, aux pertes par diffusion et aux pertes ohmiques. Pour ce faire, la résistance ohmique est estimée à partir des spectroscopies d'impédance électrochimique réalisées pour différents paliers de courant. Puis les paramètres du modèle quasi-statique tels que la densité de courant d'échange j_0 , la densité de courant parasite j_n et la résistance de diffusion r_{diff} sont identifiés en utilisant les courbes de polarisation réalisées. À partir des tendances observées, des modèles d'évolution temporelle sont proposés pour les paramètres j_0 , j_n et r_{diff} . Quant à la résistance ohmique, elle est modélisée par un algorithme de Machine Learning, le Random Forest. Les variables explicatives sont le temps cumulé en test, les mesures sur les conditions opératoires comme la température, la pression, la stœchiométrie, etc. Ce modèle est couplé à un filtre de Kalman étendu pour estimer les valeurs de j_0 , j_n et r_{diff} qui représentent mieux la tension de la pile mesurée au cours du temps. Ainsi, pour différents temps d'apprentissage, les tensions futures sont prédites en fonction de la densité de courant d'échange, de la densité de courant parasite, de la résistance de diffusion et de la résistance ohmique. Cette approche est appliquée sur des données issues d'une campagne de vieillissement d'un stack soumis à un profil de mission représentatif d'un véhicule de type poids lourd parcourant le trajet Lyon-Milan en passant par les Alpes.

[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.

SYS4 - Enhancing PEMFC Durability through Hybrid Fault Diagnosis: Combining Physics-based Models and Deep Learning

Chiara PETTOROSS¹, Vincent HEIRIES², Sébastien ROSINI¹, Mathias GERARD¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 3800 Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, 3800 Grenoble, France

ABSTRACT

As environmental and global warming issues become increasingly severe, proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are considered as one of the clean solutions for decarbonized transportation applications. In order to get the best performances in terms of power generation, and to avoid accelerated degradation, PEMFCs must be operated in optimal conditions. However, due to the dynamic nature of the system and the complexity to maintain an optimal control of the ideal conditions, this is hardly achievable in practice. In a PEMFC stack, faults are defined as anomalies in the internal operating conditions that cause significant performance losses, accelerated degradation of the catalyst and catalyst support and degradation of the membrane. If one could limit the occurrence and the amplitude of faults through accurate diagnosis and effective control, serious damage to the PEMFC stack could be avoided and its durability could be extended. Accordingly, fault diagnosis of PEMFCs has been receiving remarkably increasing attention during the last two decades [1], as it is considered crucial for improving the reliability and durability of the stack, allowing for large-scale industrial deployment and commercialization of the technology.

Despite a variety of methods have been proposed, several issues still remain unsolved in PEMFC fault diagnosis for it to become part of common practice in real applications:

- Limited generalization ability of the algorithms;
- Low accuracy of the algorithms;
- Limited robustness to aging of the stack and degradation of the diagnostic signals;
- Inappropriate quantity and/or type of the sensors required.

To attempt solving the issues described above, we pursue a hybrid approach that combines a physics-based model and a DL algorithm. We envision that the physics-based model could help in reducing the need for large datasets by generating synthetic data or providing estimations of internal process variables of the PEMFC that are highly discriminative for the faults, but difficult (or impossible) to measure [2]. Also, the physics-based model can introduce high genericity in the methodology. On the other hand, the high nonlinear capabilities of deep neural networks will facilitate the extraction of deep and robust features for discriminating different fault patterns on the stack.

We developed two different methods that address some of the above issues from different perspectives. In the first method, we aim at developing a highly generalizable algorithm, robust to aging. For doing this, we included the physics-based model in the fault diagnosis algorithm, so to guide the diagnosis of the PEMFC stack through physics relevant variables that are informative of the health state. In the second case, we aim at reducing the amount of experimental data required for developing the fault diagnose algorithm. In this case, a synthetic dataset has been generated by means of the physics-based model, and used in an adversarial framework to guide the training of a DL based neural network when few data are available.

Références

[1] G. Gibey, E. Pahon, N. Zerhouni, and D. Hissel, "Diagnostic and prognostic for prescriptive maintenance and control of PEMFC systems in an industrial framework," *J. Power Sources*, vol. 613, 2024, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234864.

[2] M. Arias Chao, C. Kulkarni, K. Goebel, and O. Fink, "Fusing physics-based and deep learning models for prognostics," *Reliab. Eng. Syst. Saf.*, vol. 217, 2022, doi: 10.1016/j.res.2021.107961.

SYS5 - Digital Twin for PEMFC Diagnostics and Prognostics

VinothKumar NATESAN¹, Fei Gao ¹, Nadia YOUSFI STEINER², Elena BREAZI¹

1 - FEMTO-ST, France Université de Technologie Belfort-Montbéliard, France

2 - FEMTO-ST, France, Université de Franche-Comté, France

ABSTRACT

In the current industrial trends, the fuel cell technology plays a vital role in zero emission energy conversion and can be emissions free upon integration to renewables wherein the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is the majorly used type of fuel cell for various applications. However, there are scopes of improvements and developments in the technology that are needed to reduce the cost, improve the durability and enhance the performance of the fuel cell system as a whole. Though there is a lot of research in improving the durability through Prognostic Health Management (PHM), most of the cases use data-driven, model-based or even hybrid approaches where there is a lack of connection between the physical system and the proposed systems which results in lack of real time insights. Hence, a digital twin can be proposed for the PEM fuel cell system to fulfill this lack of connection and performing PHM in real time. Digital twin technology is growing up as one of the promising solutions for predictive maintenance, real time monitoring, diagnosis, optimization, etc. in the industry. This is because of the real time synchronization of data from the physical system to the proposed system through sensors so that the proposed model is constantly updating and mirroring the performance of the physical system. Hence the objective is to develop a PEMFC digital twin which is able to reach real time diagnosis and then to predict the fuel cell behavior in real time taking the aging into account. The proposed system consists of a physics based PEMFC model which is connected to the physical system through sensors and a data-driven parameter identification tool to update the PEMFC digital twin model in real time with respect to the sensors data. The predictions and decisions are made with the help of machine learning and deep learning algorithms which will help in fault identification and isolation, also to predict the PEMFC behavior in real time. Few significant research have been carried out for the PHM of PEMFC which were used for different applications such as PEMFC healthy operation envelope [1], real time condition monitoring [1], RUL prediction [2] [3], degradation prediction [4] and fault diagnosis [5]. Different machine learning algorithms were deployed including Artificial Neural Network [1], Support Vector Machine [1], Stacked Denoising Autoencoders [2], Convolutional Neural Network [4] [5], Long Short-Term Memory [4] [3], Quantile Huber Loss [3] and Domain Adaptive learning [5].

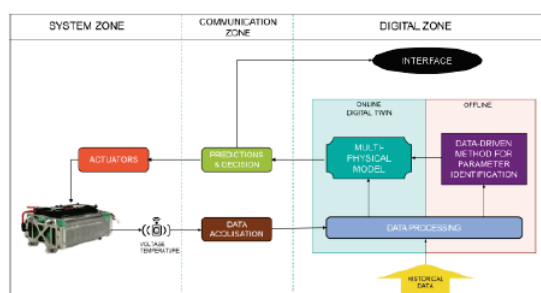


Figure 1 Proposed model of PEMFC Digital Twin

- [1] G. H. B.Wang, «Multi-physics-resolved digital twin of proton exchange membrane fuel cells with a data-driven surrogate model,» Energy and AI, 2020.
- [2] T. S. Y. M. S. Z. M.Safa, «A data-driven digital-twin prognostics method for proton exchange membrane fuel cell remaining useful life prediction,» International Journal of Hydrogen Energy, 2020.
- [3] T. C. A. Y. M.Zhang, «Digital-twin enabled Online Remaining Useful life Prediction of PEM Fuel Cell,» International conference on Automation and Computing, 2023.
- [4] K. J. D. M.yue, «Implementation of an Early Stage Fuel Cell Degradation Prediction Digital Twin Based on Transfer Learning,» IEEE Transactions on Transportation Electrification, 2023.
- [5] Y. . Z.Sun, «Fault diagnosis method for proton exchange membrane fuel cell system based on digital twin and unsupervised domain adaptive learning,» International Journal of Hydrogen Energy, 2023.

SYS6 - Phénomènes réversibles au sein des PEMFC : état de l'art, retour d'expérience, réflexions et suggestions

Christophe Turpin¹, Mélanie Grignon¹, Malik Tognan^{1,2}, Emilie Soyez¹, Amine Jaafar¹, Olivier Rallières¹

¹*Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie, UMR 5213, CNRS, INPT, UPS, 2 rue Charles Camichel, Toulouse Cedex 7, 31071, France*

²*H2pulse, Halle technologique de Rangueil – Catar, 539 All. Huguette Delavault, Toulouse, 31400 Toulouse, France*

Les phénomènes « réversibles » sont des phénomènes connus au sein des PEMFC. Pour autant, ils demeurent assez mal connus en détails et restent délicats à maîtriser. On peut noter un intérêt accru au cours de ces dernières années à leur sujet, sachant qu'ils ont été jusqu'ici plus ou moins subis dans la très grande majorité des cas.

Les phénomènes « réversibles » sont ainsi nommés car leur impact négatif sur les performances sur PEMFC peut être en partie effacé par différentes actions (arrêts/ démarrages, séquence spécifique à tensions élevées au niveau cellule, etc.). Les deux grandes origines pour ces phénomènes qui se dégagent de la littérature sont l'engorgement progressif des couches catalytiques et les résidus d'oxydes de platine sur des cyclages répétés d'oxydation/réduction du catalyseur au sein des PEMFC. Ces deux phénomènes ont en commun de s'exprimer sur des temps longs de fonctionnement de plusieurs dizaines d'heures *a minima*.

Dans cette présentation, les auteurs se proposent de faire un bilan de leur retour d'expérience sur plusieurs campagnes de vieillissement réalisées au LAPLACE ces dernières années au cours de différents projets. Un constat est assez clair : à chaque fois que les phénomènes réversibles se sont déployés de manière significative, un vieillissement accéléré a été observé. C'est le cas typiquement de campagnes très classiques de vieillissement à courant constant avec des arrêts pour réaliser quelques mesures, typiquement toutes les 150 à 200 heures, afin de suivre le vieillissement.

Face à ces observations répétées, les auteurs s'interrogent s'il ne faut pas repenser la façon de réaliser certains des essais classiques afin de ne pas générer de vieillissement accéléré, ou a minima de quantifier le vieillissement accéléré ainsi généré...

[1] – Malik TOGNAN, Etude de dégradations des performances de Piles à Combustible PEM BT alimentées en H₂/O₂ lors de campagnes d'endurance : du suivi de l'état de santé en opération à la modélisation du vieillissement, Thèse INP Toulouse, 2018.

[2] – Mélanie GRIGNON, Méthodologies pour la modélisation des performances et du vieillissement des piles à combustible PEM-BT avec des conditions opératoires variables et représentatives d'une application réelle, Thèse INP Toulouse, 2024.

[3] – Projet ADEME ECH2, <https://librairie.ademe.fr/mobilite-et-transport/5244-ech2.html>.

SYS7 - Dimensionnement d'une hybridation directe Pile à combustible PEM-HT - Batterie

Thomas JARRY¹, Amine JAAFAR¹, Christophe TURPIN¹, Fabien LACRESSONNIERE¹, Marion SCOHY²

¹ LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

² Safran Power Units, F-31707 Toulouse, France

La pile à combustible est une solution prometteuse pour décarboner certains systèmes de génération d'électricité. Parmi les technologies de piles à combustible, la pile à Membrane Echangeuse de Proton Haute Température (PEM-HT), fonctionnant à environ 160°C avec une membrane polymère piégeant de l'acide phosphorique, possède plusieurs atouts : la chaleur produite est facilement valorisable, le système de refroidissement est compact, la pile est tolérante aux impuretés dans les gaz entrants et ne nécessite pas d'humidification de ces derniers pour fonctionner. Les avantages d'un système énergétique utilisant une pile PEM-HT sont donc intéressants pour une application embarquée en permettant de réduire la taille des auxiliaires, en facilitant l'utilisation d'hydrogène reformé et enfin en permettant une multi-génération : électricité, chaleur et eau. Cependant, cette technologie possède à ce jour une puissance spécifique et une durée de vie relativement faibles [1], deux verrous limitants leur intégration dans des applications embarquées.

Pour lever ces verrous, une solution possible consiste à hybrider la pile avec une batterie afin de profiter de sa forte puissance spécifique. En effet, la batterie offre un degré de liberté dans le dimensionnement et le fonctionnement du système en permettant de partager la puissance appelée par la charge entre les deux sources. De plus, dans un système embarqué, l'énergie nécessaire aux phases de démarrage et d'arrêt de la pile à combustible est alors fournie par la batterie.

Une telle hybridation se fait généralement au travers de convertisseurs statiques. L'avantage de cette topologie est qu'il est possible, par l'intermédiaire des convertisseurs, de réguler le point de fonctionnement de chaque composant indépendamment et d'éviter des conditions de fonctionnement dégradantes pour la pile, tout en assurant la recharge de la batterie pour qu'elle puisse continuer de remplir son rôle. Cependant, l'utilisation de convertisseurs entraîne des pertes énergétiques, ainsi que le besoin d'implémenter des stratégies de gestion d'énergie complexes. Ces convertisseurs présentent également une masse embarquée supplémentaire et de possibles risques de défaillances.

Pour limiter la présence de convertisseurs, il est possible de connecter en parallèle la pile directement à la batterie. Cette hybridation directe a le potentiel de réduire les pertes, la masse et plus généralement la complexité du système car aucune stratégie de contrôle n'est nécessaire. La faisabilité d'une telle hybridation a été montrée pour la PEM-HT et pour la PEM-BT, tant dans un contexte automobile qu'aéronautique [2, 3]. Cependant, l'absence de convertisseurs entre la pile et la batterie supprime un degré de liberté : il n'est plus possible de réguler le point de fonctionnement des sources. La phase de dimensionnement du système est donc cruciale afin de s'assurer que le système pourra remplir la mission envisagée.

Le dimensionnement est complexifié par le fait que l'association directe pile - batterie constitue un nouvel objet physique dont le comportement et les limites de fonctionnement dépendent des caractéristiques électriques de ses sources. La variation des caractéristiques des sources avec le vieillissement et avec les conditions de fonctionnement, ainsi que les incertitudes inévitables sur la mission réelle, doivent être prises en compte lors de la phase de conception pour s'assurer de la robustesse du système.

Dans ce travail, nous présenterons une méthode de dimensionnement de l'hybridation directe pile-batterie basée sur la modélisation de ces deux sources. Ces modèles sont utilisés pour la conception intégrée par optimisation du système.

[1] S. S. Araya, et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 46.

[2] A. Nishizawa, et al., *Journal of Power Sources* **2013**, 222.

[3] S. J. Andreasen, et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, 33.

SYS8 - Modular DC-DC Converters for Fuel Cell Hybrid Power Supply in Heavy-Duty Vehicles

Niema EL HADDAJI¹, Abdesslem DJERDIR², Serge PIERFEDERICI³, Daniel HISSEL⁴

¹⁾niema.elhaddaji@femto-st.fr, ²⁾abdesslem.djerdir@utbm.fr, ³⁾serge.pierfederici@univ-lorraine.fr,
⁴⁾daniel.hissel@univ-fcomte.fr

This study explores the development and optimization of modular DC-DC power converters, specifically tailored for integration with fuel cell-based hybrid power systems in heavy-duty transportation applications. It focuses on various converter configurations, including interleaved boost converter [1] and the floating interleaved boost converters [2]. A key innovation in this research is the enhancement of the floating interleaved boost converter through the integration of coupled inductors, which optimizes the use of magnetic components, reduces the system size and improve thermal management [3].

Critical performance metrics such as efficiency, voltage gain, and fault tolerance are evaluated through simulations conducted in MATLAB and Simulink. Results reveal that interleaved boost converters substantially improve system efficiency and diminish voltage and current ripples. Floating converters, building upon the advantages of interleaved boost configurations, also manage extended voltage ranges and exhibit superior fault tolerance.

Additionally, this research introduces pioneering hybridization strategies using batteries, supercapacitors or Li-ion capacitors [4][5]. These strategies not only stabilize the power supply but also prolong the operational life of fuel cells by buffering intermittent loads and reducing hydrogen consumption [6]. These advances increase the robustness of power systems and contribute to the development of sustainable solutions for heavy-duty transport, with the potential to significantly reduce carbon emissions.

- [1]. Damien Guilbert. Tolérance aux défauts et optimisation des convertisseurs DC/DC pour véhicules électriques à pile à combustible. Energie électrique. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2014. Français. (NNT: 2014BELF0245). (tel-01499562)
- [2]. Hanqing Wang. Design and control of a 6-phase Interleaved Boost Converter based on SiC semiconductors with EIS functionality for Fuel Cell Electric Vehicle. Other. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. English. (NNT : 2019UBFCA009). (tel-02185678)
- [3]. M. Benzine, I. Salhi, A. Gaillard and F. Gao, "Coupled inductors-based interleaved boost converters for Fuel Cell Electric Vehicles," *2023 IEEE Transportation Electrification Conference & Expo (ITEC)*, Detroit, MI, USA, 2023, pp. 1-7, doi: 10.1109/ITEC55900.2023.10187100.
- [4]. Bevza, Iryna. (2023). Fuel Cell Hybridization Topologies Using Various Energy Storage Technologies: A review. *Microsystems, Electronics and Acoustics*. 28. 10.20535/2523-4455.me.276865.
- [5]. Benoît Morin. Hybridation d'une pile à combustible par des supercondensateurs : vers une solution passive et directe. Energie électrique. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2013. Français. (NNT : 2013INPT0008). (tel-04227378)
- [6]. Caroline Bonnet, Stéphane Raël, Melika Hinaje, Sophie Guichard, Théophile Habermacher, et al.. Direct fuel cell—supercapacitor hybrid power source for personal suburban transport. *AIMS Energy*, 2021, 9 (6), pp.1274-1298. (10.3934/energy.2021059). (hal-03517886v2)

SYS9 - Exploration of DC/DC Converter Topologies for Fuel Cell Multi-Stack Systems in Heavy-Duty Applications

Ines SIAD¹, Alexandre BATTISTON¹, Thomas LEROY¹, Jean-Philippe MARTIN²,
Serge PIERFEDERICI²

¹ IFP Energies nouvelles, Institut Carnot IFPEN Transports Energie,
1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France
² LEMTA, Université de Lorraine, CNRS,
2 Av. de la Forêt de Haye, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

In the current context of energy transition, aligning with the goals of promoting sustainability and reducing carbon footprints in the transportation sector, Fuel Cells (FCs) emerge as a promising solution for the development of hydrogen-based electric mobility. This is especially true for heavy-duty applications such as trucks, buses, trains, ships, and planes, which will be equipped with high-power (100kW to 1MW) Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) systems. To meet the specific requirements of heavy-duty mobility, including power, efficiency, lifespan, and availability, these FCs can be assembled in a multi-stack configuration [1].

In order to effectively operate a Fuel Cell Electric Vehicle (Figure 1), power electronic converters play a crucial role. Indeed, DC/DC converters adapt the voltage of FCs to match the DC-bus voltage, enabling active energy management within the system [2]. Given the low voltage output of FCs, boost converters are frequently used for their maturity and robustness [3, 4]. However, depending on the characteristics of the FCs and the system's requirements, these converters may not always be the optimal choice.

In response to these challenges, a relatively new category of DC/DC converters, known as Partial Power Processing (PPP) converters, has emerged [5]. Initially applied to battery charging using photovoltaic panels in aerospace applications, PPP converters have shown potential for increased power density, improved efficiency, and added system redundancy [6]. This study proposes to explore the implementation of partial power converter topologies in FC multi-stack systems. The converters are evaluated and compared based on various criteria, namely modularity, complexity, components stress, fault tolerance, volume, and performance over a long-haul driving cycle.

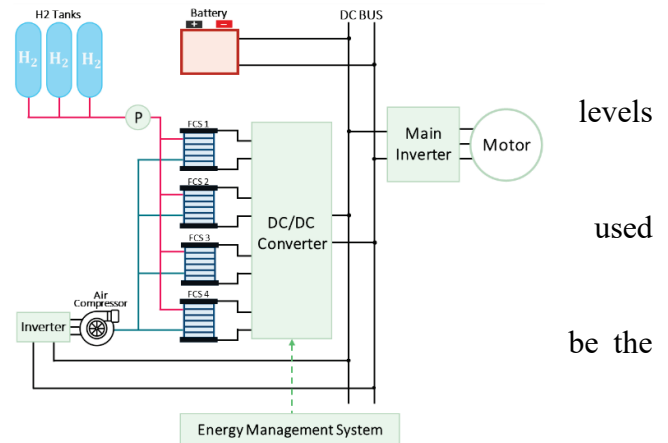


Figure 12. Fuel cell electric vehicle powertrain architecture in multi-stack configuration.

- [1] S. Zhou *et al.*, "A review on proton exchange membrane multi-stack fuel cell systems: architecture, performance, and power management," *Applied Energy*, vol. 310, p. 118555, 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2022.118555.
- [2] A. Kolli, A. Gaillard, A. de Bernardinis, O. Bethoux, D. Hissel, and Z. Khatir, "A review on DC/DC converter architectures for power fuel cell applications," *Energy Conversion and Management*, vol. 105, pp. 716–730, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.07.060.
- [3] Xinyang Hao, Issam Salhi, Salah Laghrouche, Youcef Ait Amirat, and Abdesslem Djerdir, "Multiple inputs multi-phase interleaved boost converter for fuel cell systems applications," *Renewable Energy*, vol. 204, pp. 521–531, 2023, doi: 10.1016/j.renene.2023.01.021.
- [4] M. Carignano and R. Costa-Castelló, "Toyota Mirai: Powertrain Model and Assessment of the Energy Management," *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 72, no. 6, pp. 7000–7010, 2023, doi: 10.1109/TVT.2023.3237173.
- [5] O. Gsous, R. Rizk, A. Barbón, and R. Georgious, "Review of DC-DC Partial Power Converter Configurations and Topologies," *Energies*, vol. 17, no. 6, p. 1496, 2024, doi: 10.3390/en17061496.
- [6] R. M. Button and R. M. Button, "An advanced photovoltaic array regulator module," *IECEC 96. Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Washington, DC, USA*, vol. 1, pp. 519–524, 1996, doi: 10.1109/IECEC.1996.552937.

SYS10 - Mesure passive d'impédance pour l'évaluation des performances des PEMFC et batterie Li-ion en applications embarquées

Jules MILLET¹, Daniel DEPERNET¹, Ali SARI², Frédéric GUSTIN³, Hugo HELBLING²

¹*UTBM, Institut FEMTO-ST, FCLAB, CNRS, Belfort, France*

²*Université Claude Bernard Lyon 1, Ampère, UMR5005, INSA Lyon, Ecole Centrale de Lyon, CNRS, Villeurbanne, F-69100, France*

³*Université de Franche-Comté, Institut FEMTO-ST, FCLAB, CNRS, Belfort, France*

Dans le cadre du projet PEPR HYSYSPEM, l'objectif est d'optimiser les systèmes d'énergie hybrides avec des systèmes pile à combustible multi-stacks pour les applications de transport lourd. Ce type de système, combine une pile à combustible et une batterie, et peut être munis de convertisseurs de puissance pour optimiser la gestion d'énergie. Cette thèse se concentre sur l'évaluation de l'état de santé (SOH) de ces sources de puissance en développant des méthodes de diagnostic fiables. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), couramment utilisée, est une solution pour caractériser ces sources en situation embarquée.

L'EIS repose sur l'application d'un signal d'excitation sinusoïdal, à une fréquence donnée, à un point de fonctionnement fixe, à travers la source afin d'analyser la réponse en tension et en courant. Grâce à la Transformée de Fourier Discrète (TFD), qui permet de passer du domaine temporel au domaine fréquentiel, il est possible d'obtenir l'impédance électrochimique du système. En répétant ce processus sur une large gamme de fréquences, il devient possible de déterminer le spectre d'impédance.

La précision et la qualité de la mesure d'impédance reposent sur la linéarité et la stationnarité, des conditions que les applications embarquées ne garantissent pas spécifiquement. De plus, dans ce contexte, le signal d'excitation est injecté par le biais du convertisseur de puissance [1], lequel n'est pas toujours présent entre la source de puissance et le bus continu. Si le convertisseur est présent, l'injection du signal d'excitation doit être la moins perturbatrice possible et durer le moins de temps possible. On parle dans ce cas d'EIS active. En l'absence de convertisseur, une analyse des perturbations fréquentielles peut être réalisée sur les signaux de courant et de tension. Ces perturbations peuvent être induites par des accélérations, des décélérations [2], l'environnement de conduite, d'autres convertisseurs de puissance ou bien même du moteur électrique. On parle alors d'EIS passive puisque l'on ne procède à aucune excitation électrique de la source.

Que l'on soit dans le cas de l'EIS active ou passive, un algorithme de traitement du signal robuste doit être mis en place pour calculer l'impédance en régime dynamique. La particularité de cet algorithme repose sur sa capacité à segmenter et à fenêtrer les signaux de courant et de tension en fonction de la fréquence recherchée. Il doit aussi vérifier que chaque segment respecte les notions de causalité, de linéarité, de stationnarité et de stabilité [3]. Pour ce faire, des méthodes de compensation de la dérive ou bien les relations de Kramers-Kronig sont mises en œuvre pour valider ou non chaque calcul d'impédance. Cet algorithme est donc testé avec différents cycles de conduite en simulation et sur banc pour valider son bon fonctionnement.

[1] D. Depernet, A. Natjiss, F. Gustin, D. Hissel, et M.-C. Péra, « Integration of electrochemical impedance spectroscopy functionality in proton exchange membrane fuel cell power converter », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, n° 11, p. 5378-5388, mars 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.010.

[2] B. Liebhart, L. Komsiyiska, et C. Endisch, « Passive impedance spectroscopy for monitoring lithium-ion battery cells during vehicle operation », *J. Power Sources*, vol. 449, p. 227297, févr. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227297.

[3] C. A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, et N. Wagner, « Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, n° 3, p. 374-378, 2001, doi: 10.1039/b007678n.

SYS11 - Analyse technico-économique de la production d'hydrogène dans les applications offshore lointaines.

Nouhaila Ben Abdelouahab^{1,2}, Salvy Bouguet¹, Jean-Christophe Olivier¹, Bruno Auvity²

IIREENA, EA4642, 37 boulevard de l'université, BP406, 44602 Saint-Nazaire Cedex

2LTEN, UMR CNRS 6607, Nantes Université, La Chantrerie rue Christian Pauc, 44306 Nantes

Dans le cadre de la transition énergétique [1], le déploiement des énergies renouvelables s'est accéléré. Cependant, le défi du stockage de l'énergie produite limite l'utilisation de certaines sources, comme l'énergie du vent en haute mer, qui est pourtant plus fort et plus constant que le vent sur terre. L'hydrogène est considéré comme une solution prometteuse pour le stockage à grande échelle [2], permettant ainsi l'exploitation des énergies renouvelables. Néanmoins, pour une conversion efficace, il faut penser à intégrer la chaîne hydrogène de façon optimale. Pour cela dans ce travail, une optimisation bi-objectif visant à maximiser la production de l'Hydrogène tout en minimisant les coûts annuels est proposée. Un exemple de la production éolienne en mer lointaine est considéré. Fig. 1 présente le système étudié. Il s'agit d'un Park offshore, l'énergie produite est convertie en Hydrogène qui sera stocké à bord à haute pression dans des réservoirs, puis transporté à terre. Afin de lisser les intermittences du profil, des batteries sont utilisées et la répartition d'énergie est réalisée par la méthode de séparation fréquentielle. Le travail consiste ainsi à développer un outil d'optimisation du dimensionnement et la stratégie de gestion pour aider à l'intégration de l'usine Hydrogène.

En effet, un modèle technico-économique de la chaîne de production et de stockage de l'hydrogène est proposé. Il a ensuite été testé sur un Park offshore en Belgique [3]. Les solutions optimales ont été obtenues en utilisant l'algorithme multi-objectif NSGA-II. Ensuite, une analyse de sensibilité des résultats est présentée afin de comprendre l'impact du dimensionnement des systèmes et de la stratégie de gestion sur les solutions optimales. Il a été remarqué que le front de Pareto peut être réparti en deux zones. La première zone où la production d'Hydrogène augmente fortement avec l'augmentation de la taille électrolyseur avec de très petites batteries (quasiment pas lissage du profil). Ensuite une deuxième zone, où les coûts augmentent fortement avec une légère augmentation de la production. Dans cette zone, de très grande batterie sont choisies, contrairement à la taille de l'électrolyseur qui diminue avec la progression du Front de Pareto.

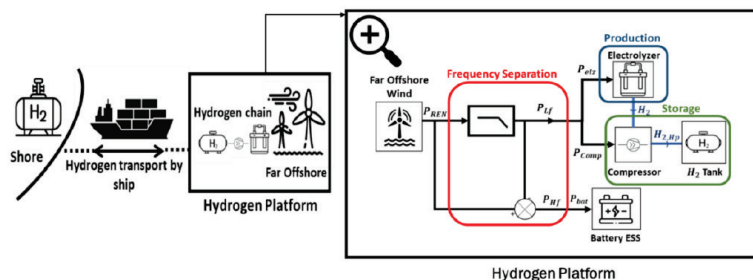


Figure 1: Illustration de l'application far offshore étudiée.

Références :

- [1] Gielen, D.; Gorini, R.; Leme, R.; Prakash, G.; Wagner, N.; Janeiro, L.; Collins, S.; Kadir, M.; Asmelash, E.; Ferroukhi, R.; et al. World Energy Transitions Outlook: 1.5 °C Pathway; International Renewable Energy Agency, 2021
- [2] Kharel et B. Shabani, « Hydrogen as a Long-Term Large-Scale Energy Storage Solution to Support Renewables », *Energies*, vol. 11, no 10, Art. no 10, oct. 2018
- [2] <https://www.elia.be/fr/donnees-de-reseau/production/donnees-de-production-eolienne>

SYS12 - Experimental approach for assessing the impacts of intermittency: application on a 1 kW PEM electrolysis stack and on a 55 kW commercial PEM electrolyzer

Emma Nguyen^{1,3}, Marie-Cécile Pera¹, Elodie Pahon², Robin Roche¹, Pierre Olivier³

¹ *Université de Franche-Comté, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, 2 Rue Édouard Belin, 90000 Belfort, France*

² *UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, 2 Rue Édouard Belin, 90000 Belfort, France*

³ *Engie Lab CRIGEN, 4 rue Joséphine Baker, 93240 Stains, France*

Hydrogen is increasingly recognized as a key player in the transition towards a cleaner energy future [1]. Sustainable hydrogen production can be effectively achieved through electrolysis, especially when powered by renewable energy sources. However, a significant challenge arises in integrating inherently intermittent renewable sources with industrial electrolyzers traditionally designed for steady-state operation. These fluctuations in electrical supply could markedly influence electrolyzer performance and durability. Despite the critical importance of understanding these effects, there is a notable shortage of experimental studies examining the impacts of intermittent operation on electrolyzer performance. Additionally, a recent literature review has put forward inconsistencies in the outcomes of existing studies, largely attributed to the absence of standardized testing protocols to rigorously assess the effects of intermittency on the performances of electrolyzers, both in the short-term and long-term [2].

To bridge this knowledge gap and to offer a comprehensive overview on the proposed methodology, this study introduces a novel experimental approach to evaluate both the short-term and long-term performance of proton exchange membrane (PEM) electrolysis technologies under intermittent conditions. Based on a stochastic framework that incorporates random intermittency around a specified operating point, test campaigns were performed on i) a 1 kW PEM electrolysis stack to investigate the long-term effects of intermittency and ii) a 55 kW industrial PEM electrolyzer to examine short-term impacts. This methodology entails comparing steady-state performance at a defined operating point with performance under random intermittent conditions, while keeping the average operating point constant. This approach isolates the influence of the operating point from the effects solely due to electrical input fluctuations. First results from the commercial electrolyzer revealed no short-term impacts of intermittent operation on the system key performance indicators i.e. the specific consumption or the final production purity. By providing deeper insights into the operational challenges and performance variations in PEM electrolyzers when integrated with renewable energy systems, the research advances the development of more resilient and adaptable hydrogen production technologies.

[1] International Energy Agency, « Global Hydrogen Review 2022 », 2022.

[2] E. Nguyen, P. Olivier, M.-C. Pera, E. Pahon, et R. Roche, « Impacts of intermittency on low-temperature electrolysis technologies: A comprehensive review », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 70, p. 474-492, juin 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.05.217.

SYS13 - An optimization framework for the design and planning of a hydrogen supply chain in Corsica island

T. Moustapha Mai¹, C. Azzaro-Pantel², M. Chin Choi¹, M. Hajjaji¹, C. Cristofari¹

¹UMR CNRS 6134 Renewable Energy Laboratory, Scientific Centre Georges Peri, University of Corsica, F20000 Ajaccio, France

²Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France, Moustapha-mai_m@univ-corse.fr

In insular territories, connectivity to the mainland electricity grid is often limited or non-existent, necessitating self-management of energy supply to balance generation and demand. This results in higher costs compared to mainland regions [1].

Today, hydrogen emerges as a viable solution to enhance grid flexibility but one of the main obstacles to the sector's development is the lack of infrastructure [2], and islands can serve as ideal showcases for pioneering new hydrogen pathways.

This study introduces a methodological framework for the optimal design of a hydrogen supply chain (HSC). The problem is formulated using Mixed Integer Linear Programming (MILP) with a multi-period approach, aiming to minimize three key objective functions: system cost, greenhouse gas (GHG) emissions, and a risk-based index.

The model proposes decentralized configurations, where production and distribution units are evenly distributed across (9) grids. Remarkably, the absence of transport units is a notable feature across all optimization criteria.

Table I provides a summary of the values solutions of the main optimization criteria, including the daily production cost, total greenhouse gas emissions, overall risk index, and levelised cost of hydrogen (LCOH). The best value for LCOH (8,54 €/kg) remain high and is attributed to both the high cost of electricity in Corsica (from €40 to €220/MWh) and the low hydrogen demand evaluated (from 5 to 40 t/day).

Table I: Key indicator values according to the objective function used

Key indicator	Total system cost (k€/day)	LCOH (€/kg)	GHG emission (tCO ₂ eq/day)	GHG emission (kgCO ₂ eq/kg H ₂)	Risk index
Objective functions					
<i>Minimizing system cost</i>	109,2	8,54	160,4	8,13	23
<i>Minimizing GHG emission</i>	124,6	16,67	141,2	7,16	102
<i>Minimizing risk index</i>	120	11,88	163,5	8,29	16

References

- [1] G. Notton, « Importance of islands in renewable energy production and storage: The situation of the French islands », Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 47, p. 260-269, juill. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.03.053.
- [2] S.-K. Seo, D.-Y. Yun, et C.-J. Lee, « Design and optimization of a hydrogen supply chain using a centralized storage model », Applied Energy, vol. 262, p. 114452, mars 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114452.

SYS14 - Protocoles d'essais accélérés pour comprendre la dégradation des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons.

Edwin URBANO^{1,2}, N. Yousfi-Steiner¹, E. Pahon³ & M. Guillou²

¹ Université de Franche-Comté, FEMTO-ST, FCLAB, UTBM, CNRS, Belfort, France

² Direction Opérationnelle Recherche et Développement, Michelin Ladoux, Cébazat, France

³ UTBM, FEMTO-ST, FCLAB, CNRS, Belfort, France

Grâce à la polyvalence de la plage de fonctionnement des électrolyseurs de type PEM, ce type de technologie est adapté au couplage avec les énergies renouvelables pour la production d'hydrogène vert [1]. Cependant, le coût de production élevé de ce type de technologie le rend économiquement défavorable en comparaison avec l'hydrogène produit à partir de gaz naturel ou d'électrolyseurs alcalins. Pour réduire le coût de la production d'hydrogène vert grâce par PEMWE, il faut relever trois grands défis :

- Faire fonctionner les membranes polymères à des températures élevées (>80 °C) sans accélération de la dégradation. [2]
- Minimiser l'utilisation de matériaux nobles dans les catalyseurs tout en maintenant l'efficacité. [3]
- Réduire ou éliminer le titane dans les composants critiques tels que les couches de diffusion de gaz et les plaques bipolaires. [4]

La compréhension des phénomènes électrochimiques à l'origine de la dégradation des stacks est cruciale pour relever ces défis et optimiser les designs en termes de longévité et d'efficacité. Pour cela les protocoles accélérés semblent être l'une des méthodologies les plus appropriées [5]. Même si les AST permettant de gagner du temps et de l'argent, les essais accélérés pour les électrolyseurs ont reçu moins d'attention que celles pour les piles à combustible. Sur cet axe de travail, L'analyse de certains des principaux paramètres de fonctionnement de l'électrolyse en tant qu'accélérateurs de dégradation valables est présentée dans cette recherche, comme le montre la figure 1.

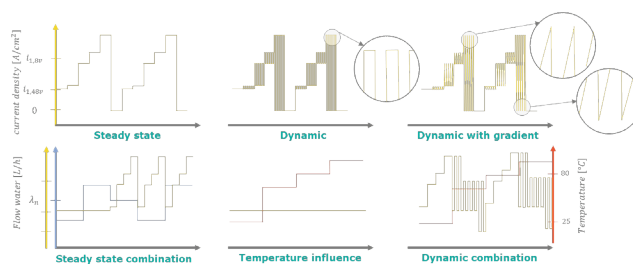


Figure 13: Paramètres d'opération comme variables d'accélération de la dégradation des électrolyseurs PEM.

Sur la base de l'état de l'art, plusieurs approches peuvent être proposées pour accélérer et comprendre la dégradation des électrolyseurs suivi du développement des AST. Ainsi, les principales conditions de fonctionnement sont représentées par la densité de courant, la température et le débit d'eau, comme est monter sur la figure présentée. Pour le développement d'AST, il est donc essentiel de comprendre comment ces variables sont liées aux phénomènes de dégradation spécifiques aux électrolyseurs, qui seront présentés dans le cadre de la présente étude. À cette fin, l'approche des essais accélérés de ceux illustrés dans la figure 1 sera utile pour la compréhension de la dégradation et l'identification de chacun des plages d'étude de paramètres proposés. A partir de cette analyse il sera alors possible de faire une approche AST prévoyante et pertinente.

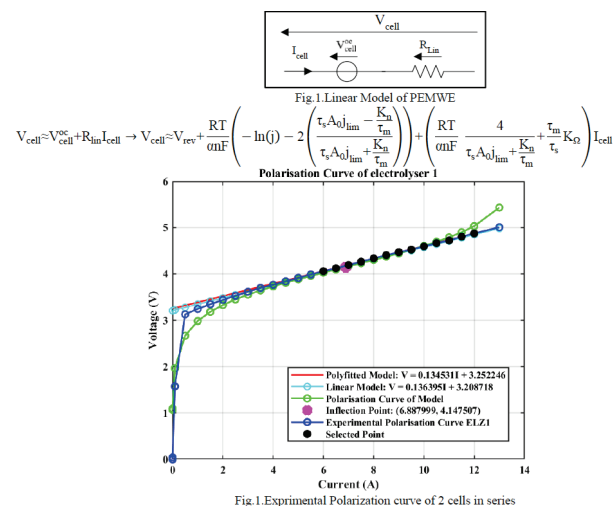
- [1] K. Bareiß, C. de la Rua, M. Möckl, and T. Hamacher, 'Life cycle assessment of hydrogen from proton exchange membrane water electrolysis in future energy systems', *Appl. Energy*, vol. 237, pp. 862–872, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.01.001.
- [2] M. Chandesis, 'Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density', *N T E R N T O N J O U R N O F H R O G E N E N E R G*.
- [3] C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, and P. Millet, 'Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I—Pure IrO₂-based anodes', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 153–160, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.013.
- [4] G.-B. Jung, S.-H. Chan, C.-J. Lai, C.-C. Yeh, and J.-W. Yu, 'Innovative Membrane Electrode Assembly (MEA) Fabrication for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis', *Energies*, vol. 12, no. 21, p. 4218, Nov. 2019, doi: 10.3390/en12214218.
- [5] E. Kuhnert, V. Hacker, and M. Bodner, 'A Review of Accelerated Stress Tests for Enhancing MEA Durability in PEM Water Electrolysis Cells', *Int. J. Energy Res.*, vol. 2023, pp. 1–23, Feb. 2023, doi: 10.1155/2023/3183108.

SYS15 - Degradation Estimation of PEMWE Using Linear Polarization Curve

Haniyeh Marefat, François Auger, Jean-Christophe Olivier

haniyeh.marefatjouikilevae@etu.univ-nantes.fr

Effective monitoring of Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers (PEMWE) is crucial for enhancing performance and extending operational lifespan. Aging phenomena, such as catalyst degradation, membrane thinning, and bipolar plate passivation, significantly impact efficiency. This study introduces a novel method for estimating aging parameters using linear polarization curve analysis. By employing a linear model derived from the Taylor approximation, we capture the current-voltage relationship, allowing precise extraction of the offset and slope of the linearized polarization curve. Our experimental results validate that the estimated model closely matches our model, confirming the method's reliability. This technique offers a practical tool for real-time diagnostic assessment and management of PEMWE health. Integrating this method into online monitoring systems can significantly improve the reliability and longevity of PEM electrolyzers, supporting the development of advanced predictive maintenance protocols and more sustainable hydrogen production.



- [1] S. Sood, "Multiphysics modelling for online diagnosis and efficiency tracking : application to green H2 production," phdthesis, Université de Lille, 2021. Accessed: Jun. 17, 2023. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-03675228>.
- [2] G. Fontes, "Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques".
- [3] O. Rallières, "Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM," These de doctorat, Toulouse, INPT, 2011. Accessed: Mar. 13, 2023. [Online]. Available: <https://www.theses.fr/2011INPT0128>
- [4] S. Rabih, "Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques".
- [5] Q. Feng et al., "A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies," Journal of Power Sources, vol. 366, pp. 33–55, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.006.
- [6] M. Chandesris, V. Médeau, N. Guillet, S. Chelghoum, D. Thoby, and F. Fouda-Onana, "Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 40, no. 3, pp. 1353–1366, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.111.

SYS16 - Power electronics for supplying electrolyzers with renewable energy

Diego Concha

concha-fuentes@laplace.univ-tlse.fr

Le travail de thèse porte sur des convertisseurs DC-DC pour la connexion d'un bus DC à un électrolyseur d'eau. Plusieurs convertisseurs DC-DC non-isolés ont été étudiés ainsi que les exigences nécessaires pour cette conversion de puissance. En prenant le convertisseur «buck» comme référence, nous avons également étudié le «dual buck converter» (DBC), le «flying capacitor converter» (FCC), ainsi qu'un nouveau convertisseur proposé (NC). De plus, une puissance de 1MW a été définie pour les simulations, et quelques kW (jusqu'à 10kW) pour l'étape expérimentale en laboratoire.

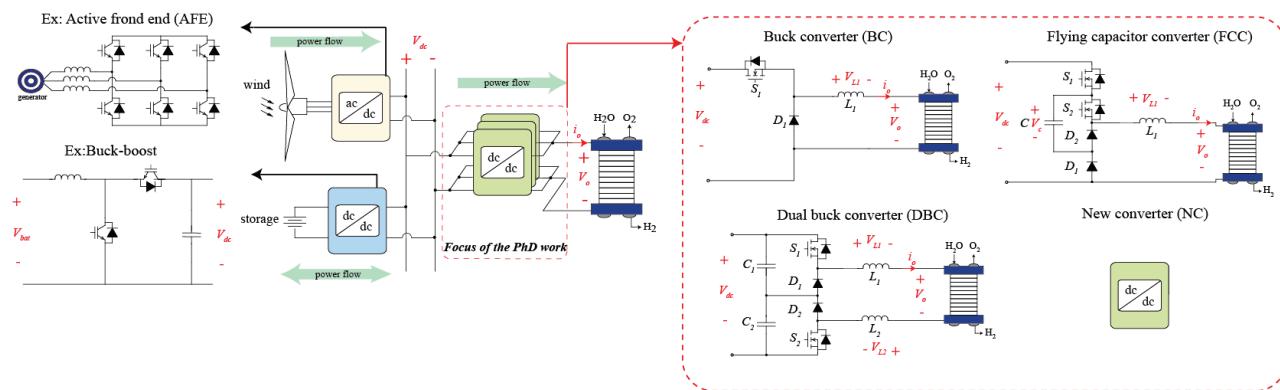


Figure 1. Schéma de conversion de puissance pour la production d'hydrogène, en se focalisant sur les convertisseurs DC-DC. Nouvelle topologie (NC) sous confidentialité.

L'étude des convertisseurs DC-DC se situe désormais dans le contexte de «low-carbon hydrogen» à partir des énergies renouvelables, associé à des systèmes «hors réseau». Prenant comme exemple l'énergie éolienne comme source d'énergie renouvelable pour la production d'hydrogène, la fig. 1 montre un schéma de conversion de puissance depuis la capture de l'énergie éolienne jusqu'à la connexion à l'électrolyseur. La connexion à la tension continue DC bus est réalisée via un générateur et un redresseur AC/DC. De la même manière, un système de stockage d'énergie, comme une batterie, peut être connecté pour amortir les fluctuations de l'énergie renouvelable. Un convertisseur DC-DC est utilisé pour sa connexion à la tension continue.

Pour le travail de thèse, le convertisseur « buck » est la topologie de base, car il est l'un des convertisseurs les plus proposés en raison de sa simplicité et de son faible nombre de composants. Cependant, ce convertisseur impose à ses semi-conducteurs de commuter toute la tension d'entrée, dans ce cas, V_{dc} . Comme la tendance actuelle est que cette tension augmente [1], il pourrait être problématique de continuer à proposer ce convertisseur pour les architectures de connexion futures. Pour cette raison, l'intérêt de rechercher des topologies qui commutent à une tension plus faible par semi-conducteur surgit, comme c'est le cas du convertisseur « DBC » et du convertisseur « FCC ». Pour des raisons de confidentialité, il n'est pas possible de montrer la nouvelle topologie, bien qu'elle suive la même logique.

[1] H. Renaudineau, A. M. Llor, R. Cortés D., C. A. Rojas, C. Restrepo, and S. Kouro, "Photovoltaic green hydrogen challenges and opportunities: A power electronics perspective," IEEE Industrial Electronics Magazine, vol. 16, no. 1, pp. 31–41, 2022.

SYS17 - Couplage d'un compresseur électrochimique et d'un sécheur passif à membrane polymère pour la compression d'hydrogène jusqu'à 100 bar

G. Sdanghi¹, J. Dillet¹, T. Prouvé², M. Branco³, G. Maranzana¹

¹LEMMA, Univ. de Lorraine, CNRS, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

²CEA-IRIG, DSBT, 38000 Grenoble, France

³ESA, ESTEC, 2200 AG Noordwijk - The Netherlands

Ce travail présente les résultats obtenus dans le cadre d'un projet collaboratif entre le LEMTA, l'Agence spatiale européenne et le CEA-IRIG. L'objectif de ce projet était de réaliser un prototype de compresseur d'hydrogène sans pièce mobile, donc sans vibration, pour alimenter une détente de Joule-Thomson et produire l'hydrogène liquide utilisé pour refroidir des capteurs embarqués dans l'espace.

Les performances de compression électrochimique¹⁻³ ont été mesurées en caractérisant différentes AME dans différentes conditions de fonctionnement. L'épaisseur des membranes a un impact majeur sur les performances en termes de débit d'hydrogène comprimé produit, et donc sur les dimensions des dispositifs, ainsi que sur la durabilité. Sur la base des résultats obtenus, le dimensionnement du compresseur a été réalisé.

Cependant, l'originalité du projet réside dans le système de séchage du flux d'hydrogène à haute pression, qui utilise une membrane polymère du même type que celles utilisées dans les piles à combustible. Il s'agit d'un échangeur d'eau à membrane à contre-courant, qui sèche le flux d'hydrogène produit tout en humidifiant simultanément l'hydrogène basse pression alimentant le compresseur. Ce système de séchage très flexible peut atteindre une température de point de rosée inférieure à -60°C, ce qui se traduit par une concentration d'eau de 0,1 ppm et une pureté des gaz de sortie inférieure à N5.0. Un sécheur structuré de cette manière permet de s'affranchir des méthodes de séchage couramment utilisées, telles que les cycles TSA ou PSA, qui sont très exigeantes en termes de puissance et de rejet de chaleur. Un tel système convient aux applications aérospatiales, mais aussi aux applications terrestres de l'hydrogène, telles que l'injection dans des gazoducs ou le stockage dans des cavités salines souterraines^{4,5}.

1. Sdanghi, G., Dillet, J., Didierjean, S., Fierro, V. & Maranzana, G. Feasibility of Hydrogen Compression in an Electrochemical System: Focus on Water Transport Mechanisms. *Fuel Cells* **20**, 370–380 (2020).
2. Sdanghi, G., Maranzana, G., Celzard, A. & Fierro, V. Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **102**, 150–170 (2019).
3. Sdanghi, G., Maranzana, G., Celzard, A. & Fierro, V. Towards Non-Mechanical Hybrid Hydrogen Compression for Decentralized Hydrogen Facilities. *Energies* **13**, 3145 (2020).
4. Liu, W. *et al.* Optimization of operating pressure of hydrogen storage salt cavern in bedded salt rock with multi-interlayers. *Int. J. Hydrog. Energy* **58**, 974–986 (2024).
5. Raj, A. *et al.* Evaluating hydrogen gas transport in pipelines: Current state of numerical and experimental methodologies. *Int. J. Hydrog. Energy* **67**, 136–149 (2024).

SYS18 : Analyse des mécanismes de dégradation dans un système pile à combustible PEM-BT selon différents modes de circulation de l'hydrogène

Jegado Tifenn, Santiago Suarez, Amine Jaafar, Christophe Turpin

Université de Toulouse, LAPLACE, UMR CNRS INP-UPS, ENSEEIHT, 2 rue Camichel, BP 71 22, 31071 Toulouse Cedex 07, France

Les piles à combustible (PàC) représentent une solution prometteuse pour la transition des véhicules thermiques vers un procédé plus durable pour l'environnement [1] [2]. Elles ont désormais atteint un niveau de maturité technologique suffisant qui leur permet d'être commercialisées industriellement. Toutefois, leur durée de vie reste encore à améliorer considérablement. On observe souvent une grande différence entre la durée de vie réelle des systèmes et les objectifs qui leur ont été assignés [3]. En effet, la durabilité prévue des systèmes en milieu contrôlé (laboratoire) diffère grandement de celle obtenue en conditions réelles d'utilisation. Pour cela, il est fortement apprécié de rendre les essais de vieillissement réalisés au laboratoire plus représentatifs de la vie de la PàC placée dans un système réel.

L'alimentation en hydrogène est un sous-système clé des systèmes de PàC à membrane échangeuse de proton basse température (PEM-BT). Ce travail étudie les sous-systèmes d'alimentation en hydrogène et plus particulièrement l'impact de chaque configuration sur la durée de vie des PàC PEM-BT [4] [5]. En effet, l'influence de la recirculation de l'hydrogène est souvent exclue des bancs d'essai en raison de la complexité de sa mise en pratique. Pour cela, une analyse des mécanismes de dégradation liés au sous-système d'alimentation en hydrogène a été faite dans le but de construire un arbre de défaillances le plus complet possible. Quatre configurations de systèmes d'alimentation en hydrogène sont présentées, une configuration en mode flux continu, une en mode bouché, un mode recirculation avec une pompe à hydrogène et un mode recirculation avec un éjecteur d'hydrogène. Cette étude permettra de déduire des éventuels défauts qui pourraient se produire sur le système et ainsi de mettre en place des solutions préventives et de sécurité.

Ainsi, l'influence de chaque configuration sur les mécanismes de dégradation de la PàC par rapport à une configuration en flux continu pourra être spécifiée. Il sera alors plus simple d'appréhender la dégradation des PàC et d'estimer leur durée de vie.

[1] A. Boretti, « Hydrogen internal combustion engines to 2030 », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, no 43, p. 23692-23703, sept. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.022.

[2] A. Wanitschke et S. Hoffmann, « Are battery electric vehicles the future? An uncertainty comparison with hydrogen and combustion engines », *Environ. Innov. Soc. Transit.*, vol. 35, p. 509-523, juin 2020, doi: 10.1016/j.eist.2019.03.003.

[3] H. Chen, P. Pei, et M. Song, « Lifetime prediction and the economic lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells », *Appl. Energy*, vol. 142, p. 154-163, mars 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.12.062.

[4] K. Li, C. Wang, J. Li, L. Wang, Z. Li, et C. Zhang, « Experimental Investigation into the Performance of PEMFCs with Three Different Hydrogen Recirculation Schemes », *Inventions*, vol. 9, n° 2, Art. n° 2, avr. 2024, doi: 10.3390/inventions9020033.

[5] J.-J. Hwang, « Effect of hydrogen delivery schemes on fuel cell efficiency », *Journal of Power Sources*, vol. 239, p. 54-63, oct. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.090.

SYS19 - Modélisation fine d'un système pile à combustible et commande basée-données

Srinivasan Nivetha¹, Kergus Pauline¹, Regnier Jérémie¹, Jarry Thomas¹

¹ LAPLACE, UMR CNRS-INPT-UPS, Université de Toulouse, France

Les systèmes piles à combustibles sont des systèmes multi-physiques décrits par des équations physiques complexes. Les techniques de type « boîte noire » comme l'apprentissage cherchent à obtenir des modèles précis de ce type de système à partir de données expérimentales, mais ne permettent pas de préserver le sens physique, nécessitent le plus souvent un grand nombre de données d'entraînement et les modèles résultant sont parfois difficilement valides au-delà des données d'entraînement. L'autre approche, plus communément employée au laboratoire LAPLACE, consiste à utiliser des modèles semi-empiriques quasi-statiques qui, à l'inverse des modèles issus de l'apprentissage, reflète la physique mais pas la complexité du système, perdant ainsi en précision.

Dans ce contexte, les travaux visent à proposer un modèle Matlab fin d'un banc expérimental du LAPLACE, en se basant sur les équations aux dérivées partielles multi-physiques. Pour cela, un modèle Matlab existant [1], [2], [3] a été modifié afin de correspondre à l'architecture du banc considéré. Ce modèle est ensuite utilisé pour tester une méthode de commande basée-données pour la synthèse d'un régulateur de pression nécessaire à la mise en oeuvre du banc. Utiliser une technique basée donnée pour le réglage du contrôleur permet d'éviter de passer par une étape intermédiaire de modélisation adaptée au contrôle.

Dans la perspective d'étendre cette méthodologie de modélisation et de commande, nous discuterons des données nécessaires pour construire et valider un tel modèle et un tel contrôleur. Nous nous intéresserons également à l'obtention de modèles réduits via des techniques de réduction de modèles, afin de passer d'un modèle haute-fidélité basé sur une connaissance physique du système, à un modèle de dimension moindre avec des garanties de précision. A plus long terme, ces travaux sont amenés à considérer différents niveaux de précisions des modèles afin de mettre en avant l'impact de la granularité des modèles utilisés pour la simulation, l'optimisation, la commande ou le diagnostic.

[1] S. Dutta, S. Shimpalee, et J. W. Van Zee, « Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 44, no 11, p. 2029-2042, juin 2001, doi: 10.1016/S0017-9310(00)00257-X.

[2] J. T. Pukrushpan, A. G. Stefanopoulou, et H. Peng, *Control of Fuel Cell Power Systems: Principles, Modeling, Analysis and Feedback Design*. Springer Science & Business Media, 2004.

[3] C. Spiegel, *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using Matlab*. Elsevier, 2011

SYS20 - Maintenance prescriptive des systèmes hydrogène-énergie

Gaultier Gibey^{1*}, Elodie Pahon², Noureddine Zerhouni³, Daniel Hissel⁴

¹Université de Franche-Comté, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, Belfort, France

²UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, Belfort, France

³Supmicrotech-ENSMM, CNRS, institut FEMTO-ST, Besançon, France

⁴Université de Franche-Comté, Institut Universitaire de France, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, Belfort, France

Le GIEC a sonné la sonnette d'alarme concernant le réchauffement climatique, qui ne cesse de croître depuis 1980 et devrait atteindre un stade inquiétant de +1.5°C en 2030 [1]. Il est alors nécessaire de trouver de moyens de le contenir, en décarbonant les filières fortement émettrices de gaz à effet de serre telles que la mobilité et l'industrie, afin de prémunir les générations futures d'un désastre écologique sans précédent. L'hydrogène, vecteur énergétique du futur, s'avère être l'un des fers de lance de cette décarbonation. Cependant, les performances, la durabilité, la fiabilité, la disponibilité et les coûts d'exploitation des systèmes hydrogène-énergie ne sont pas encore compétitifs avec les machines conventionnelles. Afin de résoudre en partie ces problématiques, un outil de maintenance prescriptive basé sur l'intelligence artificielle et comprenant quatre briques s'avère être très intéressant. La première brique consiste à disrupter les stratégies de maintenance actuelles en planifiant les interventions que lorsque c'est strictement nécessaire et non selon un calendrier précis (maintenance préventive), d'estimer l'état de santé et prédire la durée de vie utile restante des composants hydrogène afin de s'assurer que le système puisse continuer sa mission, et enfin de prédire les pannes qui peuvent être très onéreuses et dégradantes. La seconde est relative au contrôle prédictif du système, permettant d'améliorer les stratégies de contrôle en assurant le meilleur compromis entre performances et durabilité. La troisième brique permet d'améliorer le temps moyen pour détecter et réparer les différentes anomalies que ce soit pour les capteurs, actionneurs ou composants hydrogène. Enfin, la dernière consiste à optimiser l'architecture du système afin de trouver laquelle est la plus intéressante en termes notamment de performances, de fiabilité et de durabilité. Dans ce papier, le choix a été fait de discuter d'un des aspects de la première brique de l'outil de maintenance prescriptive, à savoir l'estimation de l'état de santé et la prédiction de la durée de vie restante d'un composant hydrogène [2], en l'occurrence pour une pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Le jeu de données utilisé provient du « Défi IEEE PHM Data 2014 », disponible en open access sur le site Data@UBFC [3]. L'horizon de prédiction choisi est de 164h afin de pouvoir réaliser les interventions de maintenance avant que le système ne soit plus capable d'assurer sa mission. L'idée est de comparer deux algorithmes d'intelligence artificielle bien connu pour la prédiction, que sont le Bidirectional Echo State Network (BiESN) et le Bidirectional Long-Short Term Memory (BiLSTM), en termes de précision et de temps de calcul.

1. Germain, J.-M.; Lellouch, T. The Social Cost of Global Warming and Sustainability Indicators: Lessons from an Application to France. *Econ. Stat. Econ. Stat.* **2020**, 81–102, doi:10.24187/ecostat.2020.517t.2024.
2. Chanal, D.; Steiner, N.Y.; Chamagne, D.; Pera, M.-C. Voltage Prognosis of PEMFC Estimated Using Multi-Reservoir Bidirectional Echo State Network. In Proceedings of the 2022 10th International Conference on Systems and Control (ICSC); November 2022; pp. 352–359.
3. Harel, F. IEEE PHM Data Challenge 2014 2021.

SYS21 - Fault tolerant energy management of multi-stack fuel cell stacks applied on heavy duty vehicles

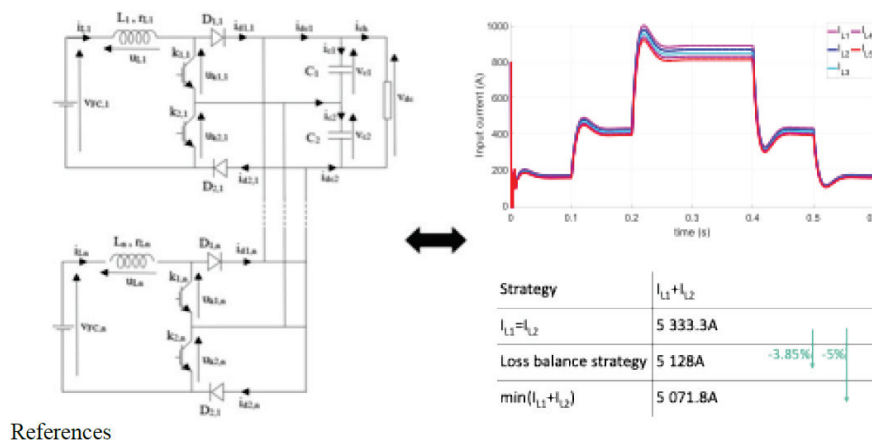
Jihane AIT EL MAHJOURI¹, Jean-Christophe OLIVIER¹, Mohamed MACHMOUM¹, Salah LAGHROYCHE²

1. Nantes University, IREENA, 44612 Saint-Nazaire, France.

2. FEMTO-ST Institute, 90010 Belfort, France.

The transportation industry holds a significant position in the ecological transition strategies, « It accounts for over a quarter (25.8%) of the overall greenhouse gas emissions within the European Union » [1]. In hope to decrease the emissions of heavy-duty transports by 2030, the national program “France 2030” has been launched. It gathers several projects, each one is a collaboration of national laboratories. The project is divided into thesis projects that are complementary. This report is a synthesis of my first year of PhD based on an internship done in the same research laboratory. This part of the project HySYSPEM, focuses on the fault tolerant energy management of multi fuel cell stacks applied to Heavy Duty Vehicles (HVD). Indeed, Hydrogen-powered HDVs are challenging due to their high-power demand that can reach several megawatts (MWs) [2]. In hope to ensure the load’s high-power demand, more than one stack is needed, which pushes to adopt a multi-stack system. In this project two main challenges are faced, the high demand of the maritime transport (1000V, 1MW) and the choice of the energy management strategy (EMS) to apply between the stacks.

Multiple architectures have been designed and analysed, such as the series and parallel architectures with or without converters, in hope to find the most suitable topology for each case study [3]. In this report, a 1MW maritime transport is considered and the system is built based on five FC-stacks. Each stack (250V, 200kW) is connected to a three-level boost converter to not only increase the power delivered by the FC-stack but to manage it as well. Then the subsystems (stack and converter) are interconnected in parallel, in hope to reach the power demand. Once the system is built, it is important to predict its behaviour in a fault case. This prediction pushes to improve its robustness in terms of architecture and strategies adopted in hope to attenuate the fault’s impact. In my presentation three axis will be discussed: The architecture, the EMS and the fault-case behaviour of the system.



References

[1] R. Gosse, « Quelle mobilité durable pour le Green Deal ? » mars 2022. Available online on: <https://hal.science/hal-04233080>.

[2] A. G. Elkafas, M. Rivarolo, E. Gadducci, L. Magistri, et A. F. Massardo, « Fuel Cell Systems for Maritime: A Review of Research Development, Commercial Products, Applications, and Perspectives », Processes, vol. 11, no 1, Art. no 1, janv. 2023, doi: 10.3390/pr11010097.

[3] N. Marx, L. Boulon, F. Gustin, D. Hissel, et K. Agbossou, « A review of multi-stack and modular fuel cell systems: Interests, application areas and on-going research activities », International Journal of Hydrogen Energy, vol. 39, no 23, p. 12101-12111, août 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.187.

SYS22 - Degradation aware control of a hybridized multi stack fuel cell system

Rivier Noé¹, Kergus Pauline¹, Reignier Jérémi¹, Amine Jaafar¹, Turpin Christophe¹, Afri Chouaib², Boucharel Paul², Lachaize Jérôme²,

¹ *LAPLACE, UMR CNRS-INPT-UPS, Université de Toulouse, France*

² *Vitesco Technologie, Toulouse, France**

Dans un contexte de lutte contre le dérèglement climatique, l'état français a missionné le Comité d'Orientation pour la Recherche Automobile et la Mobilité (CORAM) d'identifier des projets œuvrant à la transition énergétique du secteur de la mobilité. Le projet ECH2 (Electronique de contrôle pour véhicule hydrogène) a été sélectionné avec le triple objectif suivant : Augmenter l'efficacité énergétique des véhicules hybride à pile à combustible (PàC), augmenter leur durée de vie et réduire le coût de cette technologie. Le présent travail, financé dans le cadre du projet ECH2, vise à optimiser la distribution de puissance au sein d'un système multi-modulaire hybride (3 modules de PàC de technologie PEM-LT* hybridés par une batterie) dans l'objectif de minimiser la consommation d'hydrogène, le vieillissement des PàC et de la batterie.

Le pilotage individuel des modules est un axe de recherche qui a déjà partiellement été exploré par la littérature, mais uniquement pour des systèmes multi-modulaire **non hybridé** [1], [2]. L'inclusion de la batterie dans le périmètre de l'étude nuance les résultats observés dans la littérature, le pilotage individuel des modules n'est alors intéressant que lorsque l'état de santé des modules diffère, avec jusqu'à 1% de gain de consommation.

Pour intégrer les dynamiques de dégradation des PàC et de la batterie dans la stratégie de répartition de puissance, nous avons développé une stratégie de contrôle prédictif (MPC). C'est une stratégie de contrôle on-line qui intègre un aperçu du cycle de conduite à venir et optimise la commande du système sur un horizon de prédiction. Les performances des solutions obtenues sont analysées en fonction de l'horizon de prédiction du MPC. Ces solutions sont comparées aux minimums de consommation, de vieillissement des PàC et de la batterie, obtenues off-line par contrôle optimal. Les résultats montrent que la minimisation de la consommation se fait de concert avec la minimisation du vieillissement des piles à combustible mais au prix de dégradations plus importantes pour la batterie. L'augmentation de l'horizon de prédiction fait tendre les solutions obtenues par le MPC vers les solutions de références.

* Proton Exchange Membrane Low Temperature (60 – 80°C)

[1] N. Marx, D. C. Toquica Cárdenas, L. Boulon, F. Gustin, et D. Hissel, « Degraded mode operation of multi-stack fuel cell systems », *IET Electr. Syst. Transp.*, vol. 6, n° 1, p. 3-11, 2016, doi: 10.1049/iet-est.2015.0012.

[2] T. Wang, Q. Li, L. Yin, et W. Chen, « Hydrogen consumption minimization method based on the online identification for multi-stack PEMFCs system », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, n° 11, p. 5074-5081, févr. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.181.

SYS23 - Vers des technologies de l'hydrogène maintenables par les consommateurs – une approche de conception interdisciplinaire

Michaël Fernandez, Gaultier Gibey, Elodie Pahon, Robin Roche, Nicolas Simoncini

FEMTO-ST, Belfort

Définie comme une démarche volontaire de réduction de la consommation d'énergie, la sobriété est aujourd'hui considérée comme une pierre angulaire de tous les scénarios de transition, du GIEC (2023) à l'Ademe (2021) en passant par RTE (2021). Cependant, celle-ci est toujours envisagée de la même manière par les politiques chargées de la mettre en œuvre, lorsqu'elle n'est pas tout simplement réduite à un synonyme d'efficacité à atteindre par le biais de l'innovation technologique (Villalba, 2023). Plus précisément, on lui attribue trois grandes caractéristiques : elle relèverait de pratiques individuelles ; elle devrait intervenir en aval, au moment de la consommation ; elle concernerait uniquement l'utilisation finale des appareils, non pas leur élaboration initiale. Cette représentation de la sobriété repose sur un rapport à l'énergie spécifique, au sein duquel le consommateur se retrouve éloigné de l'infrastructure de production, notamment parce qu'on cherche à invisibiliser son expérience de la médiation technique en vue de la naturaliser. Cette communication vise à changer de paradigme, d'une part en faisant remonter la problématique de la sobriété en amont, c'est-à-dire au niveau du design du dispositif productif, d'autre part en permettant aux usagers de se diriger vers des modes de vie plus soutenables en leur permettant de se réinvestir de façon plus autonome dans le processus de production. A partir d'une enquête ethnographique conduite sur les pratiques énergétiques dans le cirque de Mafate, sur l'Île de la Réunion, dans le cadre du projet ANR GENIAL, nous montrerons d'abord que la proximité entre sites de production et de consommation d'énergie d'origine renouvelable incite les consommateurs à cultiver une expertise profane et un soin de la technique jusqu'à entraîner chez eux l'adoption de pratiques de sobriété. Nous capitaliserons ensuite sur ces résultats en discutant de la possibilité de développer un micro-réseau intégrant l'hydrogène à entretenir collectivement par les consommateurs tout en tentant d'anticiper les limites sociales, techniques et juridiques d'une telle proposition. Enfin, nous évoquerons des pistes de reconception des technologies hydrogéniques de type PEM afin de les rendre elles-mêmes plus maintenables et réparables. Les notions de care (Tronto, 2009), de seamful design (Chalmers, 2003) et de communauté énergétique (Debizet, 2023) seront particulièrement discutées.

SYS24 - Perspectives de soutenabilité dans la filière hydrogène décarboné : un éclairage par l'analyse des discours des parties prenantes

Gourdon Baptistine¹, Merad Myriam¹

¹LAMSADE - Laboratoire d'analyse et modélisation de systèmes pour l'aide à la décision, Place de Lattre de Tassigny 75775 PARIS CEDEX 16 - France

Soutenue par des investissements massifs de nombreux gouvernements à travers le monde, la filière hydrogène décarboné suscite autant d'espoirs de décarbonation et de réindustrialisation que d'inquiétudes face à la faisabilité ou la désirabilité de la solution. Ainsi d'après l'International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy, en juin 2024, 81 pays ont ainsi publié une stratégie, loi, plan ou feuille de route concernant l'hydrogène décarboné¹. Cette technologie vise à produire de l'hydrogène de manière dite décarbonée en vue de participer à l'effort de décarbonation de l'industrie et des mobilités lourdes ou légères, entre autres usages. Utilisé comme vecteur énergétique², l'"hydrogène-énergie" décarboné est désormais considéré comme un élément indispensable de la transition énergétique souhaitée par les institutions publiques locales et nationales à travers le globe, et s'érige progressivement en nouvelle filière énergétique^{3,4,5}. Le déploiement de cette filière soulève alors la question de sa *soutenabilité* ou *durabilité*, au regard des changements globaux qui constituent son contexte. Outre une remise en contexte de ces termes dans la littérature, nous apportons ici des éléments d'analyse de cette soutenabilité à travers deux analyses, qualitative et lexicométrique, de discours d'acteurs prenant part au déploiement de cette filière. Si nous verrons que ces notions ne possèdent pas de définition claire, nous montrerons aussi que les visions de cette durabilité - ou soutenabilité - au sein même de la filière hydrogène restent floues, hétérogènes et fluctuantes. Ces différentes perceptions jouent un rôle fondamental dans la manière dont l'hydrogène décarboné est déployé sur les territoires, et leur diversité pose une question importante quant à ces modalités de déploiement et à l'atteinte des objectifs de durabilité portés par la filière. Nous cherchons donc dans ce présent article à mettre en lumière la manière avec laquelle les acteurs de la filière perçoivent, conçoivent et mettent en œuvre la soutenabilité de la filière hydrogène décarboné.

[1] <https://www.iphe.net/partners>

[2] Substance ou phénomène qui peut être utilisé pour produire un travail mécanique ou de la chaleur - ou pour faire fonctionner des processus chimiques ou physiques (norme ISO 13600:1997)

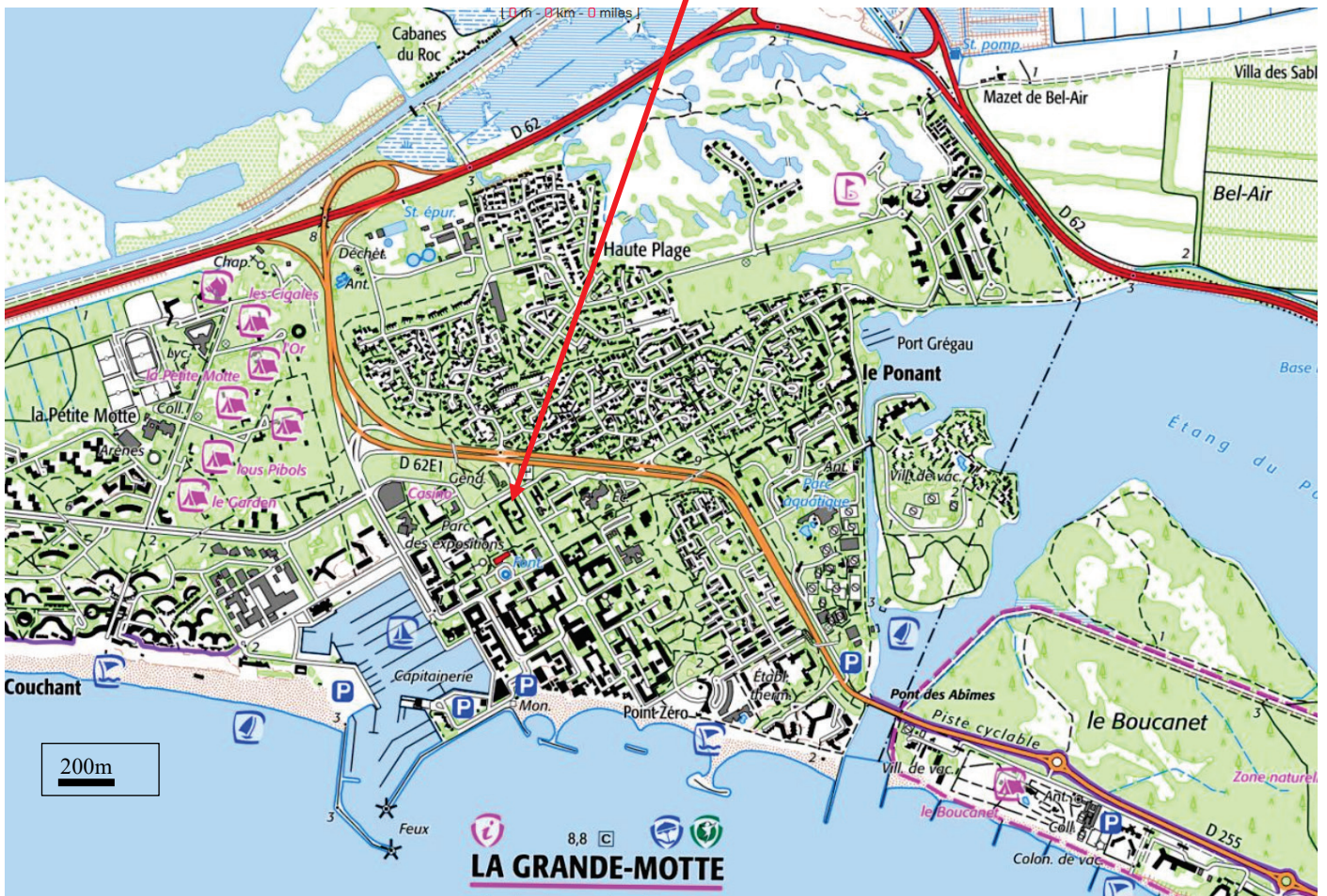
[3] Rapport *Filière hydrogène-énergie* du Conseil général de l'environnement et du développement durable, 2015

[4] Guerassimoff, G., & Adegnon, L. (2023). *L'hydrogène, un vecteur pour la transition énergétique? Ed. 1*. Presses des Mines. <https://univ.scholarvox.com/book/88940199>

[5] Amand, R. (2021). *Hydrogène et transition énergétique : Analyse socio-anthropologique d'une trajectoire régionale*. Editions L'Harmattan.

Plan de situation du lieu de la réunion

Village Club MILEADE (186
Av. de Melgueil, 34280 La
Grande-Motte).



Aux côtés du CNRS, INC et INSIS :



Les partenaires de la Fédération Hydrogène pour les plénières 2024 :



H₂

The French Research network on Hydrogen energy

An aerial photograph of a large, modern research facility with multiple buildings and green spaces, surrounded by trees and a clear sky.

4^{ème} REUNION PLENIERES de la Fédération HYDROGENE (FRH2) du CNRS

07 -11 octobre 2024
La Grande Motte

The banner features a background of a globe with blue and white lines. On the left, the chemical formula 'H₂' is written in large green letters. Below it, the text 'The French Research network on Hydrogen energy' is written in a smaller font. In the center, there is an aerial photograph of a research facility. On the right, a blue box contains the event title and dates in white text.