



PROGRAMME  
DE RECHERCHE  
HYDROGÈNE

Newsletter  
Septembre 2023



Programme et Équipements Prioritaires  
de Recherche Hydrogène décarboné



## EDITO

Le Programme et Équipements Prioritaires de Recherche sur l'Hydrogène décarboné (PEPR-H2) est engagé dans sa deuxième année. Il compte maintenant 19 projets lancés couvrant toute la chaîne de valeur de l'hydrogène, production, stockage, transport et conversion, en plus du projet transverse AidHy qui couvre les problématiques d'analyses socio-économiques, d'études d'impacts, et d'analyses de cycle de vie des systèmes à hydrogène.

Dans cette lettre, quelques résultats marquants obtenus dans le cadre de quatre projets sont décrits, CELCER-EHT démontre une durabilité améliorée sur une nouvelle cellule d'électrolyse à conduction anionique, PROTEC réalise des premiers tests de réversibilité longue durée sur des cellules d'électrolyse à conduction protonique, SOLHYD montre l'intérêt d'effectuer des analyses par diffraction des neutrons pour l'étude des hydrures métalliques comme matériaux de stockage, et PEMFC95 propose des premiers catalyseurs pour une pile à combustible fonctionnant à 95°C.

Par ailleurs, la direction du programme a organisé plusieurs séminaires thématiques transverses à plusieurs projets. Le premier a porté sur une réflexion autour des indicateurs clés de performance pour les projets du PEPR-H2 en relation avec les systèmes piles à combustible PEM pour la mobilité. Ainsi, les indicateurs de plusieurs projets (PEMFC95, DURASYS-PAC, HYSYSPEM) ont été questionnés et pour certains revisités et/ou réajustés. Les principales conclusions font l'objet du dossier de cette édition.

Le prochain événement du PEPR-H2 est sa journée de valorisation prévue le 24 Octobre à Paris qui va réunir des chercheurs du programme et des industriels de la filière hydrogène. Lors d'exposés et d'ateliers, il s'agira d'échanger sur des besoins de R&D dans des thématiques aussi variées que le couplage énergies renouvelables-électrolyseurs, les tests accélérés de vieillissement, l'ammoniac, la sécurité des systèmes hydrogène, l'électrolyse en milieu salin, et le remplacement des PFAS.

*Hélène Bulet et Abdelilah Slaoui,  
Directeurs scientifiques du PEPR-H2*



### LES ACTUALITÉS DES PROJETS DU PEPR-H2

- # Vers une durabilité accrue des cellules céramiques à conduction anionique
- # Premiers tests de réversibilité longue durée sur des cellules céramiques à conduction protonique
- # L'analyse fine des matériaux pour le stockage de l'hydrogène
- # Des catalyseurs à coquille de carbone pour une activité plus durable



### RÉFLEXION AUTOUR DES INDICATEURS CLÉS DE PERFORMANCE POUR LES PROJETS DU PEPR-H2 SUR LES SYSTÈMES PEMFC



### LES ÉVÈNEMENTS À VENIR

OCTOBRE  
NOVEMBRE  
DÉCEMBRE 2023



## LES ACTUALITÉS DES PROJETS DU PEPR-H2

Ce numéro du mois de septembre, s'intéresse aux projets de recherche liés à la production au stockage de l'hydrogène et à sa conversion.

### Vers une durabilité accrue des cellules céramiques à conduction anionique

Le projet CELCER-EHT vise le développement de matériaux et de procédés innovants pour la fabrication à taille préindustrielle (200cm<sup>2</sup>) de cellules d'Électrolyse de la vapeur d'eau à Haute Température (EHT) présentant des performances et une durée de vie accrues par rapport à l'état de l'art actuel. A terme il s'agit de réduire la dégradation à moins de 0.7% par 1 000 heures de fonctionnement dans la plage de température de 750-850°C.

### La micro-structuration de l'électrode au service de la durabilité

Partant d'une cellule de référence à l'état de l'art, les premières améliorations ont porté sur l'optimisation des électrodes avec la mise en œuvre de structures multicouches intégrant des microstructures avec un gradient de taille de particules et de porosités. Cette première génération de cellule améliorée a fait l'objet d'un test de durabilité de 5000 heures à 800°C suivant le protocole de test du projet. Après une phase initiale classique de dégradation rapide (sur environ 1 mois) la cellule a fonctionné près de 6 mois (>4000h) avec un taux de dégradation inférieur à 1%/1000h (Figure ci-contre).

### Premiers tests de réversibilité longue durée sur des cellules céramiques à conduction protonique

Les dispositifs d'électrolyse de l'eau basés sur des céramiques à conduction protonique développés dans le cadre du projet PROTEC (PCEC/PCFC) sont potentiellement plus durables que leurs analogues opérant à hautes températures et devraient, de par leur principe de fonctionnement, présenter une excellente réversibilité.

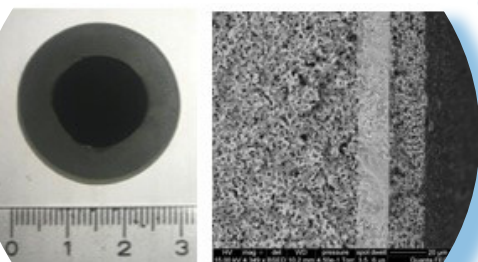


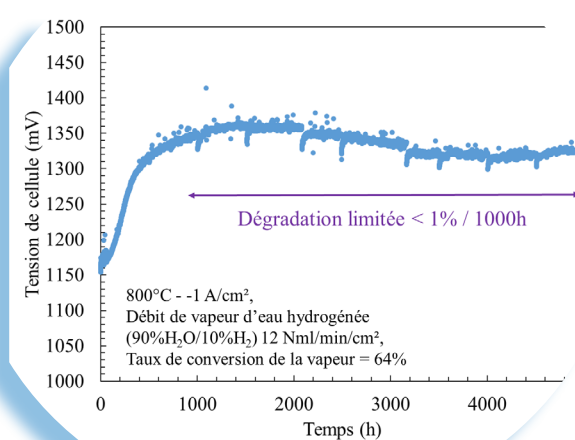
Figure 1 : Photographie et micrographie MEB de la cellule NiO-BZCY181 // BZCY181 // BZCY181- PBSCF // PBSCF

© ICGM, CNRS

### Pour aller plus loin dans l'amélioration de l'électrode à hydrogène

L'optimisation de la microstructure est poussée plus avant dans le cadre de la thèse de Marine Benoist à l'IRCER avec l'utilisation du coulage en bande par séparation de phase pour contrôler le gradient de porosité et la texture de l'électrode à hydrogène composée du Cermet Ni-YSZ. La modification de la composition des matériaux constitutifs de la cellule est également au cœur de la thèse de Laura Huc au CIRIMAT. Elle cherche ainsi à doper la zircone yttrée afin d'augmenter l'énergie d'interface entre la zircone et le nickel et de réduire la migration du nickel qui est l'un des mécanismes prédominants de la dégradation des cellules EHT.

Florence Lefebvre-Joud  
Coordinatrice du projet CELCER-EHT



### De l'élaboration des matériaux à la mise à l'échelle et aux tests de dispositifs

La stratégie développée dans le cadre de PROTEC consiste à mener en parallèle l'optimisation des matériaux et des interfaces, la mise en forme, la mise à l'échelle et le test des dispositifs par une démarche incrémentale à partir de matériaux de référence. La séquence de procédés actuellement utilisée associe un co-coulage en bande de l'électrode à hydrogène et de l'électrolyte et un dépôt de l'électrode à air par spray ou sérigraphie (figure 1). Ce procédé industrialisable a permis de mettre en forme des cellules de taille significative et représentative qui présentent des caractéristiques microstructurales appropriées.



## Vers des cellules réversibles performantes et durables

Des premiers tests de performance, de stabilité et de réversibilité (mode électrolyse – mode pile à combustible) ont été réalisés sur une cellule de référence NiO-BZCY181//BZCY181//BZCY181-PBSCF//PBSCF. En particulier, un test d'une durée de 1000h (figure 2) a consisté en une succession de plus de 50 cycles de durées variables. Lors de ce cyclage le taux de dégradation s'est avéré relativement faible et a été attribué à une augmentation de l'impédance totale de la cellule de 1.5 à 1.6  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

L'analyse post mortem a montré une évolution de la microstructure de l'électrode à air et une contamination significative au chrome.

Au cours de ce cyclage, l'effet régénératif du passage en mode pile à combustible après un fonctionnement en mode électrolyse a également été démontré.

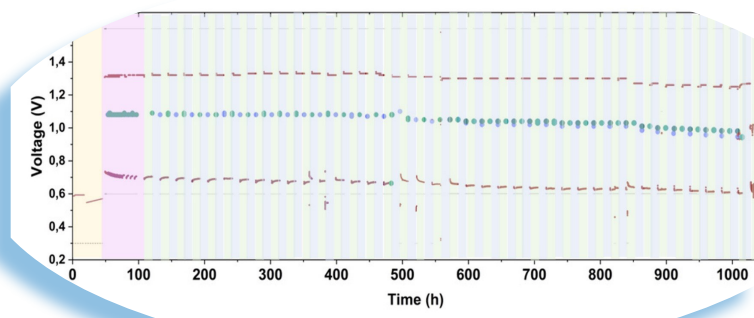


Figure 2 : Test de durabilité et de réversibilité de la cellule NiO-BZCY181 // BZCY181 // BZCY181-PBSCF // PBSCF à 600°C. © ICGM, CNRS

Gilles Taillades  
Coordinateur du projet PROTEC

## L'analyse fine des matériaux pour le stockage de l'hydrogène

Le projet SOLHYD vise le développement de nouveaux matériaux à forte capacité de stockage dans des solides. Pour y parvenir, l'étude de leurs structures et de leurs réactivités vis-à-vis de l'hydrogène est fondamentale. L'analyse fine et méthodique des propriétés physicochimiques de ces matériaux passe par l'utilisation de nombreuses techniques de caractérisation avancées telles que les microscopies haute résolution, la résonance magnétique nucléaire ou encore la diffraction des neutrons utilisant les grands instruments.

L'analyse structurale peut se réaliser in-situ lors de la réaction directe entre le gaz dideutérium et le matériau de stockage dans une large gamme de pressions et de températures, donnant accès à l'étude des mécanismes réactionnels.

Dans le cadre d'une collaboration entre la Norvège, l'Australie et la France, un article de synthèse a été publié sur cette technique. Il s'agit du premier article scientifique issu du projet SOLHYD publié dans un journal de revue. Il présente une vue d'ensemble des méthodologies de diffraction in-situ et de son utilisation lors des études avancées de transformations de phase, de cinétique et de réversibilité avec un focus sur des systèmes métal-hydrogène. L'article fait partie d'un numéro spécial de la revue Journal of Alloys and Compounds intitulé Hydrogen-based energy: Status and prospects. Ce numéro est dédié à la mémoire de Michel Latroche, chercheur CNRS, reconnu internationalement comme un pilier de la communauté des hydrides.

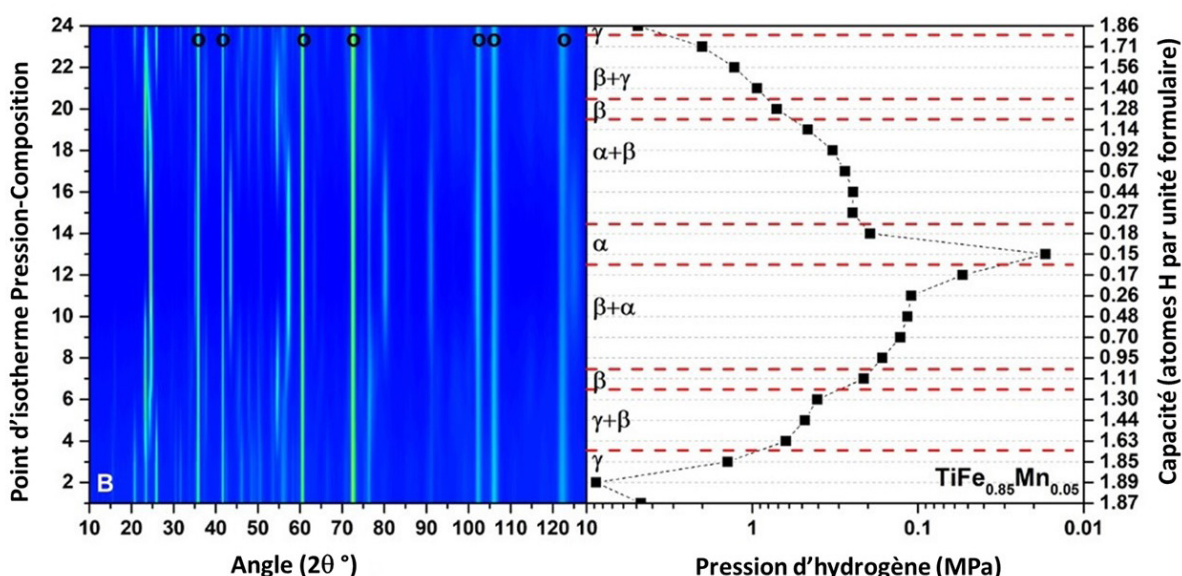
Fermin Cuevas  
Coordinateur du projet SOLHYD

## L'apport de la diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons est un outil extrêmement précieux pour l'étude de la structure et des mécanismes de réaction des matériaux de stockage de l'hydrogène dans les solides. La forte pénétration du neutron dans la matière et la forte interaction entre le neutron et l'hydrogène, en particulier après la substitution isotopique avec le deutérium, permettent de localiser les sites hydrogénés dans l'ensemble du matériau.

<sup>1</sup> V. Yartys, C. J. Webb, F. Cuevas, «In situ diffraction studies of phase-structural transformations in hydrogen and energy storage materials: An overview», J. Alloys Comp., 953 (2023) 170133, [doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170133](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170133)

<sup>2</sup> <https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-alloys-and-compounds/special-issue/10JTTWWRLBM>



Evolution des diffractogrammes de diffraction (à gauche) pendant l'acquisition d'une isotherme pression-capacité (à droite) lors de l'étude in-situ du stockage réversible de l'hydrogène dans le composé intermétallique  $\text{TiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}$ .

Les domaines d'existence des phases métal ( $\alpha$ ) monohydrure ( $\beta$ ) et dihydrure ( $\gamma$ ) sont explicitement montrées.

© Fermin Cuevas (ICMPE, CNRS)



## Des catalyseurs à coquille de carbone pour une activité plus durable

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont envisagées pour la mobilité lourde. Dans ces conditions, augmenter la température de fonctionnement de 80 à 95°C est un levier intéressant, car cela permettra de faciliter la gestion thermique et la gestion de l'eau, donc de gagner en compacité de système. Cela requiert cependant de rendre plus durables les matériaux de cœur de pile, et en particulier les catalyseurs de réduction de l'oxygène. Une des stratégies du projet PEMFC95 consiste à utiliser des nanoparticules de PtNi/C protégées par une coquille carbone.

### Une élaboration simple et une nécessaire activation...

Les catalyseurs sont élaborés à partir de catalyseurs Pt/C commerciaux, simplement mélangés avec des précurseurs organométalliques de nickel en voie sèche, puis traités thermiquement. Il en résulte, selon les conditions de recuit, des nanoparticules de PtNi entourées d'une coquille de carbone supportées sur carbone (PtNi@C/C, figure 1).

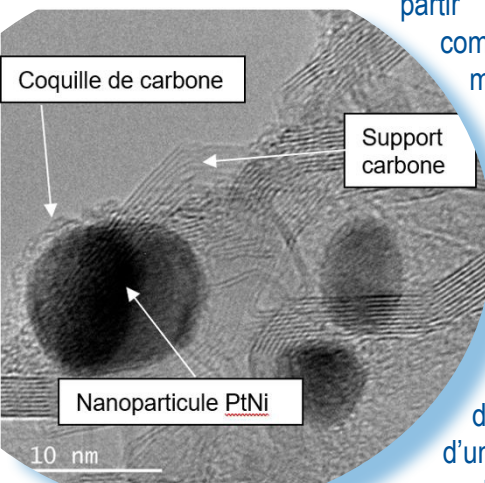


Figure 1 : micrographie MET du PtNi@C/C.  
© LEPMI & CEA-Liten

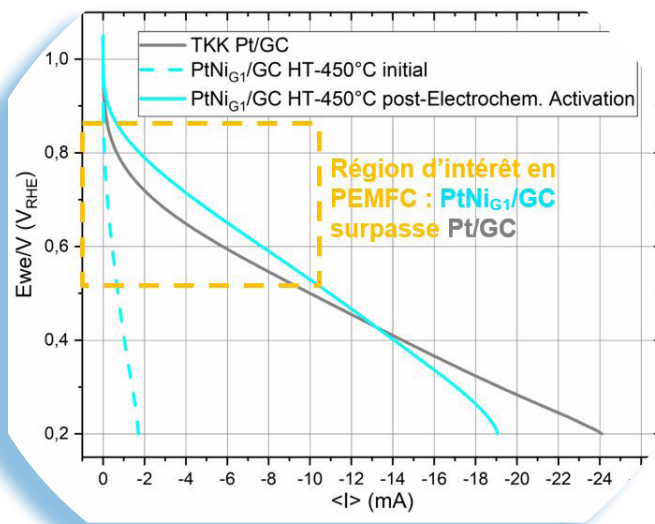


Figure 2 : performances mesurées en électrode à gaz en interface avec un électrolyte liquide.

© LEPMI & CEA-Liten

Post-synthèse, ces particules doivent être « activées » chimiquement ou électrochimiquement, afin de rendre la coquille de carbone poreuse pour permettre l'accès des espèces réactives ( $O_2$ ,  $H^+$ ) vers les sites réactionnels PtNi, tout en garantissant leur protection vis-à-vis des mécanismes de dégradations classiquement rencontrés dans les PEMFC.

### ... pour une activité et durabilité accrue

À l'issue de cette étape, l'activité des PtNi@C/C (PtNiG1/GC) pour la réduction de l'oxygène surpasse celle des nanoparticules Pt/C initiales (TKK Pt/GC) (Figure 2), et leur durabilité est prolongée dans le temps. Il reste maintenant à intégrer ces catalyseurs innovants dans des électrodes plus technologiques et de plus grande surface pour des tests en cellule PEMFC complète à 95°C, qui seront réalisés par les partenaires du projet.

Quentin Labarde, LEPMI & CEA-Liten / Doctorant  
Laëticia Dubau, Marian Chatenet, LEPMI, Fabrice Micoud CEA-Liten / Encadrants

## EN BREF

### Journées Hydrogène dans les Territoires

Le PEPR-H2 a participé à la table ronde « De l'innovation à l'industrialisation, de la formation aux emplois » qui clôturait la dixième édition du colloque annuel de France Hydrogène organisé les 13 et 14 juin à Pau. Les recherches menées dans le cadre du PEPR apparaissent pertinentes et susceptibles d'apporter des éléments de réponse adaptés aux problématiques rencontrées par les industriels.

### Le PEPR présent à la conférence ISE - Lyon

Cette conférence internationale qui s'est tenue à Lyon en septembre a été l'occasion de présenter des premiers résultats de plusieurs projets du PEPR sous forme de posters ou d'exposés.

### Trilateral Hydrogen Symposium

L'ambassade de France au Japon, conjointement avec le CNRS et le CEA, ont organisé le 11 septembre à Tokyo le « Trilateral Hydrogen Symposium » réunissant des chercheurs et des industriels du Japon, Australie et France qui sont intéressés par le développement de la filière hydrogène.

À cette occasion, Abdelilah Slaoui a présenté la stratégie nationale d'accélération sur l'hydrogène décarboné y compris le PEPR-H2.

Ci-contre: Les scientifiques, Marie-Cécile Pera, Olivier Joubert, Abdelilah Slaoui, Julie Mougins, Fermin Cuevas, Jean-Claude Crivello et Philippe Setton, Ambassadeur de France au Japon. © FRH2





## RÉFLEXION AUTOUR DES INDICATEURS CLÉS DE PERFORMANCE POUR LES PROJETS DU PEPR-H2 SUR LES SYSTÈMES PEMFC

Le plan France 2030 prévoit de développer la mobilité lourde (trains, bus, camions, bateaux, avions, flottes captives, etc.) à propulsion électrique alimentée par des PEMFC d'ici 2030.

Pour répondre à cet objectif, le PEPR H2 finance trois projets PEMFC95, DURASYS-PAC et HYSYSPEM, depuis le développement de nouveaux matériaux, leur intégration en stack, leur tenue en conditions représentatives jusqu'à l'hybridation stacks / batteries dans un système de traction.



### L'état de l'art des piles de type PEM pour la mobilité

Plusieurs constructeurs automobiles ont déjà lancé en série la commercialisation de véhicules électriques légers alimentés par des PEMFC d'une centaine de kW (Toyota Mirai I et Hyundai ix35 FCEV en 2014, Honda Clarity en 2016, Hyundai Nexu en 2018 et Toyota Mirai II en 2020, etc.). La PEMFC de la Mirai II de Toyota, qui peut être considérée comme l'état de l'art, utilise  $170 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  de platine à la cathode et  $25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  à l'anode pour catalyser respectivement les réactions de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène, pour une puissance électrique maximale utilisée de 95 kW.

Les exigences pour des applications « mobilité lourde » (trains, bus, camions, bateaux, avions, flottes captives, etc.) sont très différentes de celles de la mobilité légère, parce que les usages sont eux-mêmes différents. Dans le cas de la mobilité lourde, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) doivent être capables de délivrer des puissances plus élevées que les systèmes actuels (plusieurs centaines de kW à plusieurs MW). La durabilité visée est de l'ordre de 30 000 heures (avec une perte inférieure à 10 % des performances initiales), soit presque quatre fois plus que celle requise pour la mobilité légère (environ 8 000 h). Les systèmes doivent permettre des démarrages à froid, aux environs de  $-30^\circ\text{C}$ , et avec un apport minimal d'énergie extérieure. Enfin, le coût de la pile doit être relativement faible, de l'ordre de 60 \$/kW.

### Les objectifs et interactions des projets PEMFC du PEPR-H2

Les projets PEMFC du PEPR-H2 ont pour objectifs de répondre aux cahiers des charges de la mobilité lourde. Le projet PEMFC95 se propose de développer des piles pouvant fonctionner à une température stabilisée de  $95^\circ\text{C}$  (contre  $80^\circ\text{C}$  dans les systèmes actuels). L'élévation de la température est un moyen d'augmenter les cinétiques de réactions aux électrodes et donc, à puissance équivalente, de diminuer la quantité de platine. Elle permettra aussi de diminuer

de manière significative la taille de la boucle de refroidissement et d'utiliser de l'hydrogène d'une pureté moindre que celle requise à plus basse température. Ces améliorations conduiront à des réductions de coûts. Les performances seront démontrées d'abord à l'échelle d'une mono-cellule de  $25 \text{ cm}^2$ , puis en relation avec le projet DURASYS-PAC, à l'échelle d'un mini-stack fonctionnant dans des conditions opératoires du type « European automotive conditions ».

Le projet DURASYS-PAC vise l'amélioration de la durabilité des systèmes PEMFC. Les enjeux majeurs sont liés à leur fiabilité, leur durabilité et la réduction des coûts. Le projet développera des systèmes et des stratégies robustes face aux températures extrêmes, notamment pour le démarrage à froid des piles. Il prend en compte les contraintes liées aux systèmes embarqués, i.e. la fiabilité et la sécurité, et une durabilité améliorée, en relation avec le projet HYSYSPEM.

Le projet HYSYSPEM vise à améliorer les systèmes hybrides piles à combustible PEMFC pour les applications de mobilité de forte puissance avec une approche systémique. La démarche s'appuie sur l'optimisation des architectures électriques et fluidiques dans une approche multi-stack modulaire et des composants clés (compresseur, topologies de convertisseur de puissance à des niveaux de tension élevées) est considérée. Les améliorations du contrôle/commande au niveau local et les gestions d'énergie et de puissance au niveau de l'hybridation seront couplées à une approche de contrôle tolérant aux défauts au niveau des convertisseurs de puissance et de l'hybridation, afin d'assurer un niveau de fiabilité très élevé.



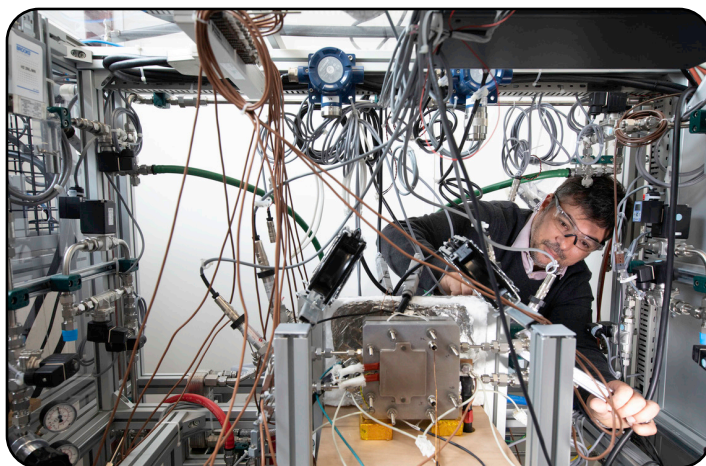
Voiture Toyota Mirai II © Toyota Site Média France



## Indicateurs clés de performance

Afin de répondre aux objectifs et de vérifier l'état d'avancement des projets, des indicateurs clés de performance ont été identifiés et quantifiés. Les objectifs de durée de vie de la mobilité lourde étant très supérieurs à ceux de la mobilité légère, le faible chargement surfacique ( $< 150 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$ ) visé pour la mobilité légère n'est pas adapté à la mobilité lourde. La transposition à la mobilité lourde des données de la Toyota Mirai II conduit à fixer un objectif de chargement de  $450 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  (cathode :  $350 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  et anode  $100 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$ ) pour une densité de puissance de  $1,5 \text{ W}/\text{cm}^2$  à une pression de fonctionnement de pile de 2,5 bars (harmonisé au niveau européen). Si l'augmentation de la température à  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  permet une amélioration notable des performances, les objectifs de chargements inférieurs à  $100 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  à la cathode et à  $50 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  à l'anode seront évidemment maintenus. Des tests de dégradation en cellule de  $25 \text{ cm}^2$  et mini-stack seront effectués en cycle WLTP (Worldwide Harmonised Light vehicles Test Procedure) avec pour objectif un taux de dégradation inférieur à  $20 \mu\text{V}/\text{h}/\text{cellule}$  à  $1,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ . Dans le même temps, un cycle représentatif de la mobilité lourde prenant en compte la stratégie d'hybridation pile/batterie sera défini et testé dans le projet HYSYSPEM, en forte interaction avec PEMFC95 et DURASYS-PAC.

Le démarrage à  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  sans apport d'énergie ne se justifie pas pour la mobilité lourde où une hybridation (apport d'énergie) et une isolation des moteurs/PAC sont possibles. Une stratégie de démarrage à froid à  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  en moins de 30 s avec un apport minimal d'énergie sera donc développée, la contrainte de temps de démarrage étant moins cruciale que pour la mobilité légère.



Enfin, une validation de durabilité  $> 20\,000$  heures avec une valeur de performance de 65% est aussi un objectif visé. Pour quantifier cette dégradation, le critère considéré est le taux de dégradation de la tension qui ne doit pas dépasser une perte de 10 % de la tension nominale

Christophe Coutanceau IC2MP /  
Professeur  
Sébastien Rosini CEA-Liten /  
Ingénieur

Notes :

<sup>1</sup> Pollet, B. G., Kocha, S. S., Staffel, (2019). L. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport. Current Op. Electrochem. 16, 90-95.

<sup>2</sup> Adams, J., (2020). DOE H2 Heavy Duty Truck Targets. In Compressed Gas Storage for Medium and Heavy Duty Transportation Workshop, University of Dayton Research Institute, Dayton, OH 45469, <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2020/02/f71/fcto-compressed-gas-storage-workshop-2020-adams.pdf>



## LES ÉVÈNEMENTS À VENIR...

### OCTOBRE 2023

- **5 octobre - TOULOUSE**  
L'hydrogène au service de la décarbonation de la logistique  
<https://www.france-hydrogene.org/event/journee-hydrogene-lhydrogene-au-service-de-la-decarbonation-de-la-logistique/>
- **19 octobre - ORLEANS**  
Journée thématique Combustion Hydrogène  
<https://www.combustioninstitute.fr/>
- **24 octobre - PARIS**  
Journée valorisation du PEPR-H2  
Participation sur invitation

### NOVEMBRE 2023

- **20 - 24 novembre - BRUXELLES**  
European Hydrogen Week  
<https://euhydrogenweek.eu>

### DECEMBRE 2023

- **7 décembre - PARIS**  
Rencontres académie-industrie du CNC  
L'hydrogène vecteur énergétique et réactif chimique  
<https://www.cncchimie.org/rencontres-cnc-3>
- **7 décembre - PARIS**  
Conférence annuelle de France Hydrogène  
<https://www.france-hydrogene.org/event/conference-annuelle-de-france-hydrogene-2/>
- **18 décembre - PARIS**  
Journée Industrie de la Fédération Hydrogène du CNRS  
<https://frh2.cnrs.fr>

Directeurs de la rédaction	Hélène Burllet et Abdellilah Slaoui
Comité éditorial	Hélène Burllet, Abdellilah Slaoui, Stéphanie Demaretz, Françoise Vareille
Conception et réalisation	Stéphanie Demaretz
<b>S'abonner à la newsletter du PEPR-H2</b>	
<b>Se désinscrire de la liste de diffusion de la newsletter du PEPR-H2</b>	
Crédits photos : iStock, PEPR-H2, CNRS Images	

