



## Newsletter #6 - Octobre/Novembre 2023

### Publications et thèses



### Production

- **Photoelectrochemical Hydrogen Production by a Cobalt Tetrapyrrolyl Catalyst Using Push-Pull Dye-Sensitized NiO Photocathodes**, Bourguignon C. et al (CEA) in *Advanced Energy And Sustainability Research*, 4(12), 2023

Ces travaux présentent la synthèse et les propriétés optoélectroniques d'un nouveau colorant organique push-pull, pRK1, spécialement conçu pour être utilisé dans des photocathodes à colorant pour la production d'hydrogène. La structure chimique de ce colorant, qui incorpore une partie benzothiadiazole, s'inspire du RK1, un colorant précédemment utilisé comme photosensibilisateur dans les cellules solaires à colorant de type n (DSSC) avec des rendements de conversion d'énergie supérieurs à 10 % et une grande stabilité. L'activité photoélectrochimique pour l'évolution de l'hydrogène de pRK1 après greffage sur des photocathodes NiO en combinaison avec un catalyseur tétrapyrrolyle de cobalt [Co(bappby)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en solution aqueuse est évaluée et comparée à deux colorants de référence de la littérature, RuP2-bpy et P1. Il est démontré que parmi les trois photocathodes étudiées dans ce travail, NiO|pRK1 est la plus efficace, produisant jusqu'à 1,9 & mu;mol cm<sup>-2</sup> d'hydrogène avec une efficacité faradique de 66%, sous irradiation de lumière visible dans un électrolyte aqueux à pH 4,5. pRK1 montre un indice de renouvellement (TON<sub>dye</sub>) allant jusqu'à 145 pendant le test chronoampérométrique de 6 h, presque le double de celui de P1. Cette étude démontre que la structure chimique des colorants à haute performance couramment utilisés dans les DSSC peut être modifiée avec succès pour répondre aux exigences de la division de l'eau par la

**- Porous silicon-nanowire-based electrode for the photoelectrocatalytic production of hydrogen, Wang J. et al. (Univ. Grenoble Alpes, CEA) in *Sustainable Energy & Fuels*, 7(19), 2023, pp.4864-4876**

Le fractionnement photoélectrochimique de l'eau est un moyen durable et respectueux de l'environnement de produire de l'hydrogène renouvelable, pour lequel la fabrication pratique de photoélectrodes à faible coût reste un défi. Il est présenté une photocathode poreuse basée sur des nanofils de silicium (SiNW) comme absorbeur de lumière et du sulfure de molybdène non précieux (MoSx) comme catalyseur d'évolution de l'hydrogène. Le réglage du diamètre des SiNW est essentiel pour sélectionner la gamme de longueurs d'onde d'absorption de la lumière du système. Une méthode facile et robuste est montrée pour synthétiser des SiNWs avec un diamètre contrôlé de 13 à 48 nm directement sur un support conducteur poreux. La haute qualité et l'homogénéité des SiNWs cultivés par cette méthode ont également permis de tirer des conclusions inédites sur le processus de croissance, laissant entrevoir une voie silylène. Les photocathodes comportant des SiNWs recouverts de MoSx permettent la production photoélectrocatalytique d'hydrogène pendant plusieurs heures avec un rendement faradique supérieur à 98%.

### Stockage

**- State-of-the-art hydrogen storage technologies and Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) development, D'Ambra F. et Gebel G. (Univ. Grenoble Alpes, CEA) in *Science and Technology for Energy Transition*, 78(32), 2023**

L'hydrogène est proposé comme vecteur énergétique respectueux de l'environnement pour mettre en œuvre cette stratégie, mais des technologies sûres et efficaces de stockage de l'hydrogène à grande échelle font encore défaut pour développer une économie de l'hydrogène compétitive. Les LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier) améliorent le stockage et la manipulation de l'hydrogène en le liant de manière covalente à une structure organique liquide par le biais de réactions catalytiques d'hydrogénation exothermique et de déshydrogénation endothermique. Les LOHC sont des matériaux semblables au pétrole qui sont compatibles avec les infrastructures pétrolières et gazières actuelles. Néanmoins, leur enthalpie de déshydrogénation élevée, leurs catalyseurs à base de platinoïdes et leur stabilité thermique constituent des goulets d'étranglement pour l'émergence de cette technologie. Cette étude présente les technologies de stockage de l'hydrogène et en particulier le LOHC. En outre, les réactivités potentielles pour la conception de LOHC innovants sont discutées.

**- Evaluation of acetophenone as a novel alcohol-cycloalkane bifunctional liquid organic hydrogen carrier (LOHC), D'Ambra F. et al. (Univ. Grenoble Alpes, CEA) in *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(85), 2023, pp.33207-33222**

Dans cette contribution, il est proposé le couple 1-Cyclohexyléthanol/Acétophénone comme nouveau LOHC biosourcé et bifonctionnel. La modélisation DFT montre que ce matériau est prometteur pour le stockage de l'hydrogène, tandis que des catalyseurs commerciaux ont été identifiés pour effectuer l'hydrogénation et la déshydrogénation : Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyse l'hydrogénation complète du LOHC à 115°C en 2 heures avec une sélectivité de 98% et, pour la première fois, Pt/C effectue la déshydrogénation à 205°C en 36 heures avec une conversion totale mais avec un degré de déshydrogénation limité à 72%. Le système a été soumis à trois cycles au cours desquels jusqu'à 50 % de la capacité totale d'hydrogène a été exploitée, de manière stable après 3 cycles. Les expériences cinétiques et la modélisation DFT des intermédiaires de réaction montrent qu'un système associant des liaisons C-O et C-C est susceptible de se dégrader, en raison de réactions secondaires initiées par la partie O et de l'hydrogénation réversible de la liaison C-O pendant l'étape de déshydrogénation.

### Usages

**- Benchmark study of performances and durability between different stack technologies for high temperature electrolysis, Aicart J. et al. (CEA, Sunfire) in *Fuel Cells*, 11, 2023**

Dans le paysage actuel de l'électrolyse à haute température, deux technologies de cellules à oxyde solide (SOC) sont principalement utilisées : les SOC à support électrolytique et les SOC à support cathodique. Les différences géométriques, à savoir l'épaisseur de l'électrolyte, peuvent conduire à des températures de fonctionnement très différentes. Un protocole harmonisé a été élaboré pour permettre de comparer les différentes

technologies d'empilement. Il comprend l'enregistrement de cartes de performance, plusieurs étapes galvanostatiques dans des conditions thermoneutres, ainsi que des points de charge et des cycles thermiques. Sunfire a exploité un empilement de deux piles de 30 cellules à électrolyte pendant plus de 8200 h, tandis qu'une pile de 25 cellules à cathode a été testée au CEA pendant 6800 h. Le présent article vise à présenter les résultats obtenus au cours de la mise en œuvre du protocole. Cette étude de référence présente des cartes de performance ainsi que des profils de tension et de température de la pile au fil du temps, et examine certaines des difficultés inhérentes aux essais à long terme.

***- Investigation of ionomer hydration and local relative humidity in platinum and non-noble based catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells using SAXS, Toudret P. et al. (CEA) in Journal of Power Sources, 586, 2023***

Bien que la pile à combustible à membrane échangeuse de protons soit étudiée depuis de nombreuses années, il n'existe pas encore de description précise des conditions de fonctionnement interne à l'échelle locale, alors que la concentration en eau, ou sa teneur, dans les composants de l'assemblage membrane-électrode joue un rôle majeur dans le transport des protons et des gaz, et donc dans les performances et la durabilité. Dans ce travail, des mesures operando de diffusion des rayons X aux petits angles ont été effectuées sur des assemblages membrane-électrode contenant différents catalyseurs, et une méthode de traitement des données a été développée afin d'extraire la contribution de l'ionomère, non seulement dans la membrane, mais aussi dans les couches de catalyseur. Ainsi, l'hydratation de l'ionomère dans la membrane et les couches de catalyseur a été quantifiée pendant le fonctionnement de la cellule. Comme attendu, la production de courant entraîne une augmentation de la quantité d'eau dans tous les composants de l'ensemble membrane-électrode, et la concentration d'eau augmente de l'anode à la cathode. Mais surtout, la méthode employée facilite la détermination de la densité de courant à laquelle la saturation est atteinte dans la couche de catalyseur.

***- Oxygen diffusion and surface exchange coefficients measurements under high pressure: Comparative behavior of oxygen deficient versus over-stoichiometric air electrode materials, Laurencin J. et al. (CEA, ICMCB, Forschungszentrum Julich) in Fuel Cells, 2023***

Les oxydes conducteurs électroniques ioniques mixtes (MIEC) sont utilisés comme matériaux d'électrode pour les piles à oxyde solide (SOC), car ils combinent une conductivité électronique élevée ainsi qu'une diffusivité de l'oxygène et des coefficients d'échange de surface de l'oxygène élevés. Les propriétés de transport ionique peuvent être directement déterminées grâce à la méthode de profilage de la profondeur d'échange isotopique (IEDP). Jusqu'à présent, les mesures rapportées ont été effectuées à la pression ambiante ou à une pression inférieure. Cependant, pour une plus grande efficacité de la production d'hydrogène au niveau du système, il est envisagé de faire fonctionner la cellule entre 10 et 60 bar. Pour caractériser les propriétés des oxydes MIEC dans de telles conditions, un dispositif innovant capable de fonctionner jusqu'à une pression totale de 50 bar et 900°C a été développé. L'objectif principal de cette étude était de comparer le comportement de deux types de matériaux de référence : les pérovskites La-Sr-Fe-Co déficientes en oxygène et les nickelates de lanthanide surstoichiométriques  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ; (Ln = La, Pr, Nd). Les coefficients de diffusion et d'échange de surface obtenus sous 6,3 bar d'oxygène sont mesurés et leur évolution est discutée à la lumière du changement de stœchiométrie de l'oxygène. Cette analyse permet de mieux comprendre la dépendance du coefficient d'échange de surface avec la pression partielle d'oxygène.

***- Benefits from power and heat cogeneration, Bonin B. et Safa H. (CEA) in EPJ Nuclear Sciences & Technologies, 26 (9), 2023***

Une grande partie de la chaleur produite par les énergies primaires est perdue dans l'environnement, malgré ses nombreuses utilisations énergétiques potentielles, par exemple le chauffage urbain, le dessalement de l'eau de mer ou la production d'hydrogène. Dans cet article, nous utilisons la méthodologie MIXOPTIM pour évaluer les indicateurs de performance des mélanges de sources d'énergie électrique avec et sans cogénération de chaleur afin d'évaluer les avantages qu'elle comporte. Il ressort de l'étude que l'option de la cogénération est très intéressante pour les mélanges comportant une part importante de nucléaire. Le cas de la France est analysé en détail, avec une évaluation du potentiel global de la cogénération en termes de compétitivité économique et de réduction des émissions de gaz à effet de serre.

***- Oxygen diffusion impedance in proton exchange membrane fuel cells – insights into electrochemical impedance spectra and equivalent***

Dans cet article, les auteurs utilisent la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour étudier finement les différents phénomènes qui se produisent dans une pile à combustible PEMFC. Ils montrent notamment que l'impédance de diffusion basse fréquence dans le PEMFC concerne principalement la couche de diffusion gazeuse (GDL), ou à la fois la GDL et la couche catalytique cathodique (CCL), ce dernier dans une mesure nettement inférieure. Les spectres EI mesurés pour différentes charges de cathode en platine suggèrent que le film ionomère à l'intérieur du CCL contribue plutôt à la résistance à haute fréquence, augmentant pour des charges de catalyseur plus faible.

**- *Prospects of hydrogen and its derivative as energy vector for electricity production at high temperature: Fuel cells and electrolyzers*, Ringuedé A. et al. (IRCP) in *Current Opinion in Electrochemistry*, 42, 2023, 101401**

Cet article de revue fait le point sur les deux principaux systèmes haute température, à savoir les cellules à oxyde solide (SOFC/SOEC) ou les cellules à carbonate fondu (MCFC/MCEC). Par ailleurs, l'intérêt du vecteur ammoniac, au sein de la filière hydrogène, est présenté.

**- *Electrochemical Behavior and Shape Evolution of Structured Pd Nanoparticles in Alkaline Media* Influence of Electrochemically Absorbed Hydrogen, Fujita S. et al. (IC2MP (Poitiers) et le département de chimie de la Queen's University à Kingston (Canada)) in *Langmuir*, 39, 2023, pp.15889-15900**

Dans cette étude, les auteurs rassemblent des informations sur le comportement électrochimique des nano-particules de Pd à forme contrôlée, à savoir les nanocubes de Pd et les nanooctaèdres de Pd, en milieu alcalin aqueux dans les régions potentielles d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène.

**- *Spark plasma sintered catalytic nickel-copper alloy and carbon nanotube electrodes for the hydrogen evolution reaction*, Boué J-F. et al. (IEM et CIRIMAT) in *Chemical Communications*, 59, 2023, pp.13719-13722**

La preuve de concept de la réalisation d'électrodes à oxygène composites mésoporeuses à base d'alliages nickel-cuivre et de nanotubes de carbone par la technologie de frittage SPS (spark plasma sintering). Cette approche inédite par SPS permet le contrôle rationnel de la surface spécifique, de la charge métallique et des performances électrocatalytiques.

**- *Planar Solid Oxide Fuel Cell Fabricated by Aqueous Reverse Sequential Tape-Casting of the Anode, Electrolyte, and Barrier Layer*, Parvaix L. et al. (CIRIMAT) in *Energy Technology*, 11, 2023, 2300020**

Les chercheurs du CIRIMAT (laboratoire de la FRH2) ont développé un procédé de fabrication à faible coût et faible empreinte carbone pour réaliser, en seulement 2 traitements thermiques, des cellules planaires de pile à combustible ou d'électrolyseur à oxyde solide (SOFC/SOEC).

**- *3D-structured electrocatalysts for improved mass transfer in proton-exchange membrane fuel cell cathodes*, Tempelaere M. et al. (LEPMI (Grenoble)) in *Current Opinion in Electrochemistry*, 41, 2023, 101353**

Cet article de revue montre que, malgré de récents succès, les couches actives conventionnelles basées sur un mélange Pt/noir de carbone et ionomère, organisées de manière aléatoire, ne peuvent pas optimiser l'interaction complexe entre l'activité électrocatalytique du Pt et le transfert de masse de protons/oxygène gazeux/eau liquide au sein de leur structure. Les modèles numériques montrent clairement que les électrodes orientées ou structurées en 3D devraient mieux utiliser l'électrocatalyseur au platine, grâce à un transfert de masse plus efficace vers/ depuis les sites catalytiques en fonctionnement. Les récentes réalisations dans ces technologies passionnantes sont rappelées, et leurs avantages et inconvénients résumés, afin de proposer une stratégie pour les développements futurs vers leur mise en œuvre dans les PEMFC.

**- *Mise à l'échelle de cellules innovantes de piles à combustible et d'électrolyse de la vapeur d'eau à base de cérine*, 27 octobre 2023, ICMCB-Bordeaux. Thèse d'Elise Bonnet.**

Thèse sur la mise en forme de matériaux pour la réalisation de cellules à oxydes solides basée sur un électrolyte de type cérine et sur les caractérisations électrochimiques

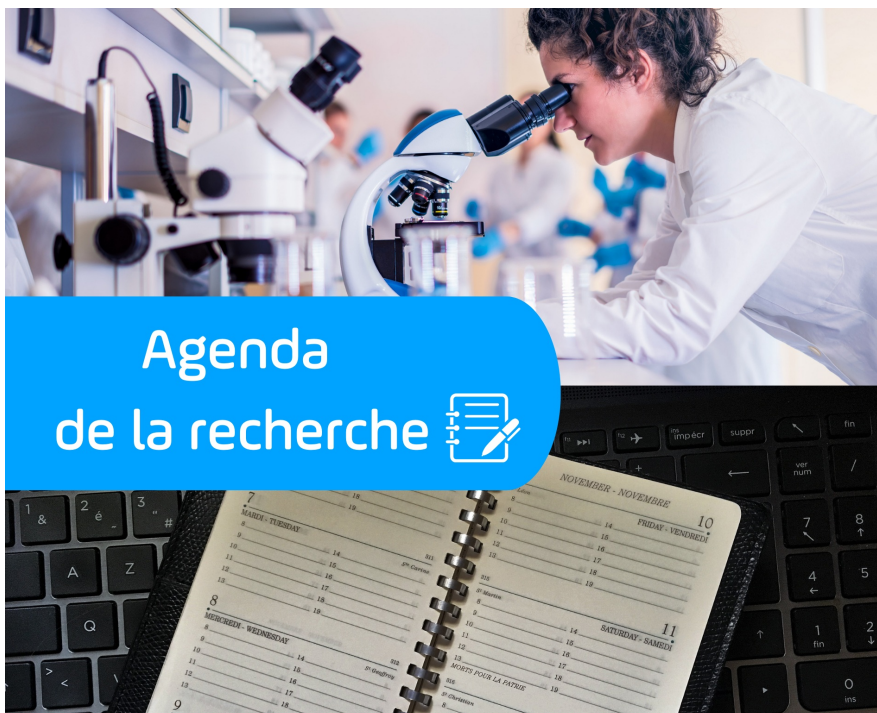
Dans le monde 



### **Publication de la norme ISO TS 19870:2023 sur la quantification des GES pour la production d'hydrogène**

La certification de l'hydrogène produit est essentielle pour créer un marché mondial de l'hydrogène au service de la décarbonisation. Le principal critère pour garantir d'une faible empreinte carbone de l'hydrogène est de s'appuyer sur une norme internationale qui la quantifie du puits au point de consommation de manière technologiquement neutre.

Ainsi le CEA, en soutien au ministère de la transition énergétique, a proposé fin 2019 de créer un groupe de travail au sein de l'IPHE (partenariat international intergouvernemental regroupant 23 pays des 5 continents et la Commission Européenne) pour définir une méthodologie pour quantifier les émissions de GES pour la production d'hydrogène du puits au point de consommation. Fin 2022, le guide IPHE a été transmis à l'ISO pour servir de document de base à un nouveau groupe de travail de l'ISO du comité technique TC 197 sur les technologies de l'hydrogène. Ce groupe de travail, piloté par le CEA, a réussi après 3 réunions en 2023 à publier une spécification technique ISO/TS 19870:2023 qui a été lancée lors de la réunion ministérielle sur l'hydrogène lors de la COP 28 le 5 décembre en présence des principaux représentants du conseil mondial de l'hydrogène (Hydrogen Council) et d'une vingtaine de ministres. Ce document a été reconnu comme un élément majeur pour favoriser la transparence de l'empreinte carbone de l'hydrogène et pour créer la confiance auprès des producteurs/consommateurs/investisseurs et de la société pour un hydrogène au service de la décarbonisation.



## Agenda de la recherche

18 décembre 2023 de 10h à 16h  
[Transition vers l'hydrogène : innover ensemble](#)  
Siège du CNRS

30 janvier au 1er février 2024  
[Hyvolution](#)  
Porte de Versailles, Paris



Lettre d'information de France Hydrogène

50, Avenue Daumesnil, 75012 Paris (France)  
Téléphone : +33 1 44 11 10 04

Cliquez [ici](#) pour vous désinscrire si vous souhaitez ne plus en recevoir de notre part.