

FACTEUR 10

Développement d'AME pour gagner un FACTEUR 10 sur le coût en platine par unité de puissance
ANR HPAC 2009



Coordinateur : **CEA/LITEN - Grenoble**

Partenaires : **PaxiTech / KEMSTREAM / CNRS-LSPM / LRC ILV-SPAM**

Contexte et Objectifs

Contexte

- Contribution au développement de la filière hydrogène
- Etude de différentes solutions technologiques pour la réduction du coût des AME de PEMFC

Objectifs

- Développement de couches actives (CA) avec des chargements en platine réduits par rapport à l'état de l'art (<0,2mgPt/cm²)
- AME de type CCB ou CCM permettant de réduire la consommation de Pt exprimée en g/kW pour différentes conditions de fonctionnement

Méthodologie et Résultats

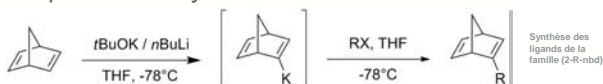
Activités

- Réalisation de couches actives par différentes voies sur couches de diffusion ou membranes : sous vide; électrodéposition; nanoparticules enrobées; encres
- Caractérisations de la microstructure et des propriétés électrochimiques en demi-pile
- Tests en pile des performances (g/kW) et de la stabilité en conditions automobile, stationnaire ou portable

Dépôts direct de Pt en voie sous vide

- Développement et réalisation de précurseurs (LSPM)

→ Proposition et synthèse de nouvelles structures



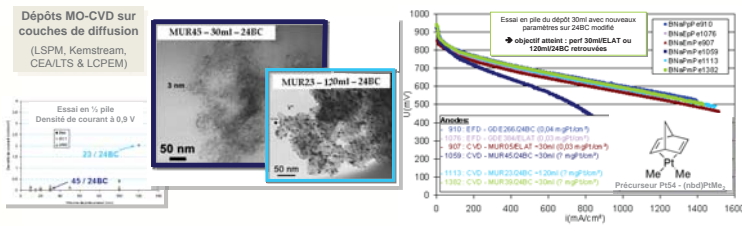
- Etude des paramètres du procédé (Kemstream)

→ Essais d'injection / évaporation avec butanol et isopropanol (alternatifs au toluène)

→ Essais prometteurs en mode ALD

- Réalisation d'électrodes et caractérisation (LTS-LCPEM)

→ Dépôts avec différents volumes sur GDL : lien micro-structure/propriétés électrochimiques et tests en anode



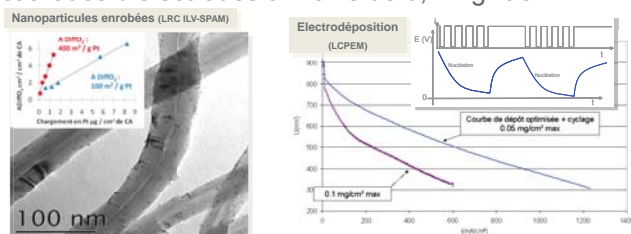
Dépôts directs de Pt en voie liquide

- Dépôts et caractérisation de nanoparticules enrobées sur NanoTubes de Carbone (LRC ILV-SPAM)

→ Test en 1/2 pile de différents rapports Pt/NTC

- Electrodéposition sur GDL modifiées (LCPEM)

→ Etude des paramètres électrochimiques et test en cathodes d'électrodes à moins de 0,1 mgPt/cm²



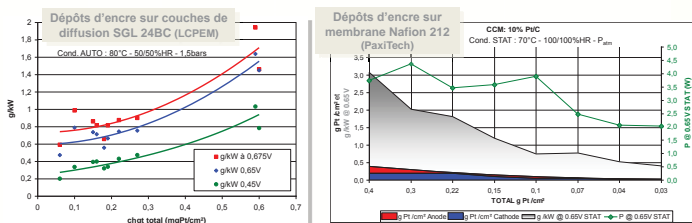
Dépôts d'encres sur GDL (CCB) ou membrane (CCM)

- CA par enduction, pulvérisation ou sérigraphie (LCPEM)

→ Effet des chargements A ou C en Pt de 0,02 à 0,22 mgPt/cm² (comparaison avec AME à 0,6mgPt/cm²)

- Développement de CA sur membrane par pulvérisation sous ultrasons Sono-Tek (PaxiTech)

→ Etudes des paramètres procédés et compositions en GDE et CCM - Tests d'AME de 0,03 à 0,4 mgPt/cm²



Autre point considéré: dosage du platine

- Mise au point de méthodes pour améliorer l'estimation des faibles chargements en Pt

→ dosage direct local: Fluorescence X (LRC ILV-SPAM)

→ dosage indirect global: dissolution + UV (LCPEM)

Conclusions et Perspectives

- Obtention de dépôts à très faibles chargements en platine par toutes les voies de dépôts explorées
- Réduction des g/kW dans différentes conditions

- A suivre: validation en pile des voies plus innovantes (autres CVD, Pt/NTC, électrodéposition)

Etude de la stabilité et amélioration du fonctionnement des dépôts validés (optimisation; modification de la répartition du Pt en surface ou en volume)

CONTACT :

sylvie.escribano@cea.fr
CEA/Liten - DRT/LITEN/DEHT/LCPEM
17 rue des Martyrs, 38 054 Grenoble Cedex 9
Tel: 33 4 38 78 94 06 - Fax : 33 4 38 78 94 63



énergie atomique • énergies alternatives

Coordinateur: CEA/Liten (Grenoble)

Partenaires : ERAS Labo (PME Isère), IAM (Montpellier), LMOPS (Lyon), IMP/LMPB (Lyon), LPPI (Cergy-Pontoise), SPrAM (Grenoble)

Contexte et Objectifs

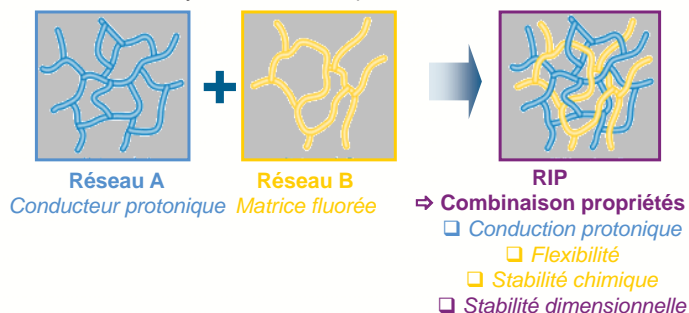
Malgré l'intense activité de recherche internationale, il n'y a toujours pas de membrane conductrice protonique pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) remplissant le cahier des charges des applications en particulier pour le transport. Ce manque constitue un des verrous technologiques majeurs à l'émergence de la filière hydrogène. Le projet AMEIRICC avait pour objectif de développer des assemblages membrane-électrodes (AME) pour PEMFC, sur la base de membranes polymères innovantes.

Méthodologie et Résultats

Afin d'assurer de meilleures performances et une meilleure durabilité au-dessus de 100° C et aux très faibles humidités relatives par rapport aux assemblages actuels, nous nous proposons de concevoir un nouveau type de membrane, non plus à partir d'un seul polymère mais de deux polymères. L'idée de base était d'associer sous forme de réseaux interpénétrés indépendants et co-continus (ou Réseaux Interpénétrés de Polymères: RIP) un polymère fluoré assurant la tenue mécanique et un polymère conducteur protonique non-fluoré.

RIP & CONCEPT AMEIRICC

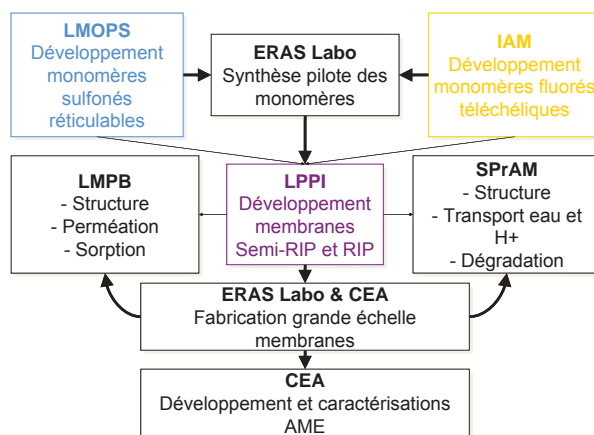
Combinaison d'au moins deux polymères réticulés synthétisés l'un en présence de l'autre



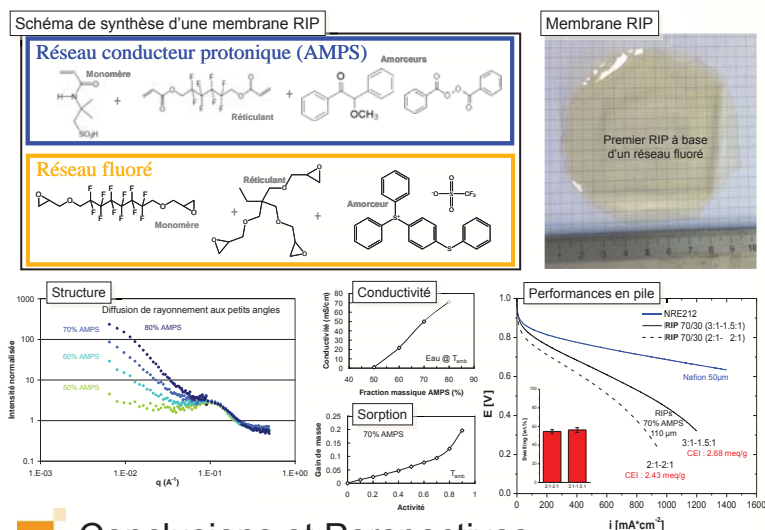
Le projet AMEIRICC allait de la synthèse organique des monomères de chacun des deux réseaux jusqu'au test en pile dans des conditions réelles, en passant par l'élaboration et la caractérisation de la structure et des propriétés physico-chimiques fonctionnelles des membranes.

CONTACT: arnaud.morin@cea.fr

LIENS ENTRE LES PARTENAIRES ET STRUCTURE DU PROJET



RESULTATS MAJEURS



Conclusions et Perspectives

En résumé, nous sommes parvenus en trois ans à fabriquer sur pilote industriel et tester en pile à combustible des membranes RIP offrant des performances équivalentes à celles des membranes alternatives disponibles commercialement en partant du concept, c'est-à-dire de la formule chimique des précurseurs qu'il a fallu eux-mêmes développer. Il s'agit du premier RIP à base de réseau fluoré.

Les développements très prometteurs seront poursuivis dans le cadre du projet ANR MATETPRO 2011 intitulé MAMEIRIP qui démarrera début 2012.

Coordinateur : CEA/LCPEM Grenoble

Partenaires : LGP2/PAGORA; LEGI/UJF; Siliflow; PaxiTech; Rhodia; COMPASS/CNRS

Contexte et Objectifs

Contexte

- Non pérennité de la ressource énergétique fossile + réduction des gaz à effet de serre
- Coût des composants et des procédés d'élaboration des AME chers et non concurrentiels pour de faibles productions

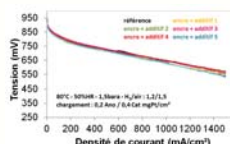
Objectifs

- Réalisation d'AME à partir des procédés issus de l'imprimerie ; Reproductibilité des AME
- Optimisation du taux de platine / réduction de la quantité de Pt à performances équivalentes
- Conception d'une ligne pilote de fabrication de CCM

Méthodologie et Résultats

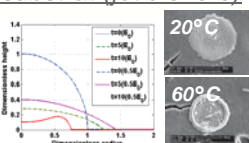
Développement des encres

- Adaptation de la rhéologie des encres aux procédés
- Encres avec additifs pour jet d'encre et sérigraphie
- Pas d'impact des additifs sur les performances et pas de pollution au niveau des catalyseurs



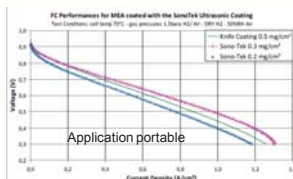
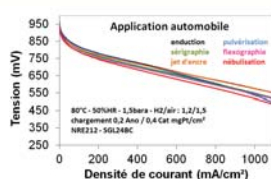
Étude de l'interface goutte encre / substrat (jet d'encre)

- Coffee-ring
- Fonction de différents paramètres (solvants, T° C, nature substrat...) et effet Marangoni

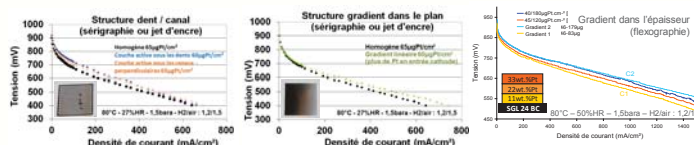


Développement des couches actives par enduction, sérigraphie, jet d'encre, flexographie, pulvérisation pneumatique, pulvérisation ultrasons, nébulisation

- Appli. automobile → faible impact des procédés
- Appli. portable → pulvérisation ultrasons identifiée comme procédé optimal dans ligne pilote CCM



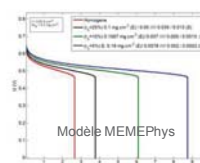
Structuration des couches actives cathodiques



→ Réduction de la quantité Pt ; intérêt de la structuration, fonction des conditions de test

Modélisation des couches actives structurées anodiques pour la durabilité

→ Exacerbation du phénomène de dégradation fonction du chargement du gradient (4 sections) à l'anode

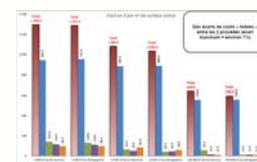


Étude de la durabilité : impact des procédés

- Chargement standard 0,2/0,4mgPt/Cm²
- Pas d'impact des procédés (électrodes homogènes) sur la durabilité, sauf pour le jet d'encre

Étude technico-économique de l'impact des procédés sur le coût de l'AME

- Enduction vs sérigraphie
- Écart 7%



Conclusions et Perspectives

Conclusions

- Développement d'électrodes de PEMFC par des procédés d'impression;
- Reproductibilité des AME; fiabilité des procédés
- Faible impact des procédés vis-à-vis des performances
- Développement d'électrodes structurées grâce aux procédés d'impression → diminution de la quantité de Pt et architectures bénéfiques dans certaines conditions de test (faible HR)
- 5 brevets, 6 communications internationales

Perspectives

- Prolongation de 6 mois (fin 1^{er} juillet 2012)
- Poursuite de la structuration des couches actives
- Développement de couches microporeuses
- Fibilation de procédés de nébulisation, héliogravure

CONTACT :

christine.nayoze@cea.fr
CEA/ Grenoble / LCPEM
17 rue des Martyrs 38 054 Grenoble Cedex 9
Tel: 33 4 38 78 61 03 Fax : 33 4 38 78 94 63



énergie atomique + énergies alternatives



Coordinateur : **AXANE**

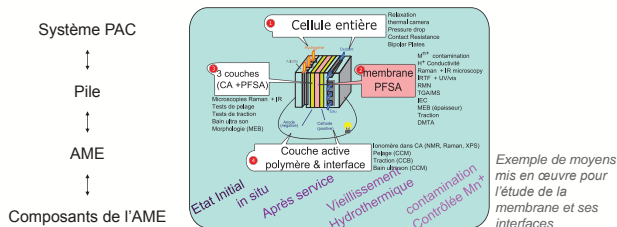
Partenaires : **AIR LIQUIDE, LEPMI, LMOPS, SOLVICORE**

Contexte et Objectifs

- Compréhension approfondie et contrôle des phénomènes de dégradation des AME : de leur fabrication à leur utilisation en système Axane ;
- Ce projet se focalise sur des applications stationnaires avec des objectifs de performance de 0,48 W/cm² à 0.6V et de durée de vie de 5000 h.

Résultats

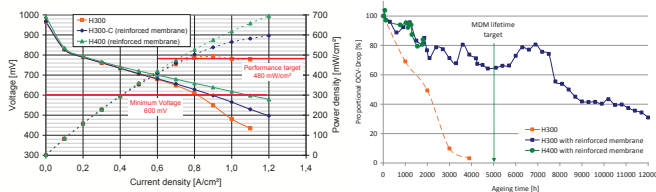
Nombreux moyens d'investigation utilisés



Sélection d'une nouvelle membrane remplissant les objectifs de durée de vie du projet MDM

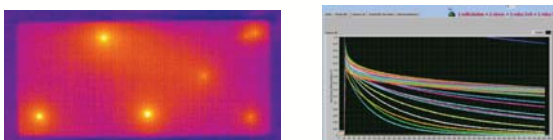
Développement d'un nouvel AME incluant la nouvelle membrane et remplissant les objectifs de performance.

- forte diminution du temps de conditionnement (<5h au lieu de 17h)
- sortie d'un nouveau standard d'AME disponible chez SolviCore (industrialisation terminée)
- durées de fonctionnement estimées (à 0.48W/cm² et 600mV) de l'ordre de 1800h avec des cycles de démarrages/arrêts et 5750h en stationnaire (peut être optimisé via des réglages process)



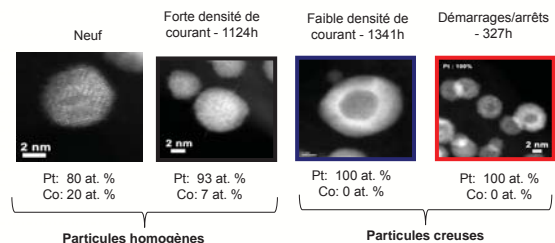
Localisation de trous dans la membrane (par relaxométrie et camera IR)

- Visualisation rapide de cellules dégradées et localisation dans une pile
- localisation précise et possibilité de faire de la statistique



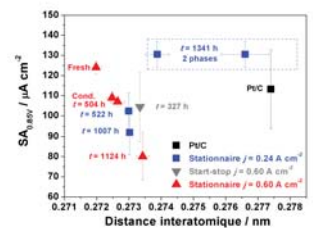
Variations structurales des nanoparticules de Pt-Co/C pendant une sollicitation en pile de type PEMFC

- Dissolution des atomes de Co situés en surface : enrichissement en Pt en surface
- Composition globale de la particule en Co
- Evolution de la structure et de la composition du catalyseur en fonction du type de sollicitation :
 - vieillissement à forte densité de courant : nanoparticules homogènes en composition
 - vieillissement à faible densité de courant : particules creuses



Observation au STEM HAADF de l'évolution de la structure et de la composition du catalyseur en fonction du type de sollicitation

- A forte densité de courant, les particules (appauvries en Co) restent homogènes en composition et l'activité spécifique (SA) diminue avec la durée de vieillissement.
- A faible densité de courant, les particules (très riche en Pt) sont creuses et le SA devient supérieur au SA du Pt-Co/C neuf.



Conclusions et Perspectives

Le projet MDM a permis le développement d'un nouvel AME permettant de répondre aux objectifs de performance (0.48W/cm² à 600mV) et de durée de vie (5000 heures). L'influence des conditions opératoires sur les mécanismes de dégradation a été étudiée via de nombreux (parfois nouveaux) moyens d'investigation. La compréhension de ces phénomènes a apporté de précieuses données vis-à-vis du design et du fonctionnement des piles.

L'ensemble du travail effectué pendant le projet MDM a été largement reconnu par la communauté scientifique : 4 chapitres de livre, 10 publications avec comités de lecture, 15 conférences, et plus de 10 posters.

Les perspectives du projet sont multiples : étude du comportement du nouvel AME en système PAC, poursuite de l'étude des phénomènes de dégradation des AME, influence du design des piles sur le comportement des AME...

CONTACT :

elisabeth.rossinot@airliquide.com



INNOSOFC : Intégration de matériaux d'électrolyte et d'électrodes innovants dans une cellule IT-SOFC

HPAC édition 2009

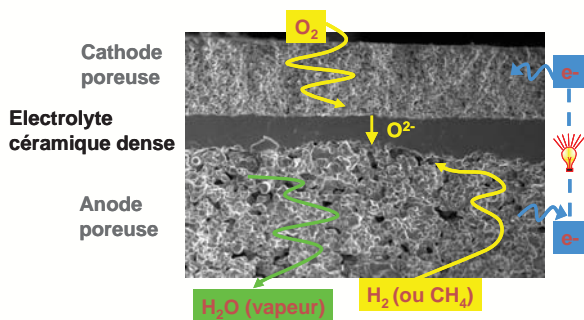


Coordinateur: CNRS-IMN

Partenaires: CEA-LITEN, EIFER, CNRS-ICMCB, Marion Technologies

Contexte et Objectifs

La pile à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)



La pile à combustible utilise la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène afin de produire de l'électricité et de l'eau. Avec leur grande efficacité électrique et une conversion de l'énergie propre, elles ont le potentiel d'apporter d'excellentes solutions aux problèmes écologiques et économiques. Les piles à combustible SOFC, grâce à leur température de fonctionnement relativement haute ($T = 600-800^{\circ}\text{C}$), ont la capacité d'utiliser un hydrocarbure (ex : CH_4) à la place de l'hydrogène comme carburant. Les matériaux d'électrolyte et de cathode usuels, pris séparément sont bons mais forment un mauvais "couple" dans la pile SOFC.

Le projet INNOSOFC a pour objectif de coupler des matériaux d'électrolyte et de cathode innovants dans une cellule SOFC de taille semi-pilote fonctionnant à température intermédiaire (700°C). Ces matériaux, découverts à l'IMN et l'ICMCB en partenariat avec EIFER, sont :

- électrolyte : BIT07 ($\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$)
- anode : Ni-BIT07
- cathode : Ln_2NiO_4 (Ln = lanthanide, La, Nd, Pr..)

En utilisant les compétences complémentaires des industriels et des universitaires, l'accent est mis en particulier sur l'optimisation de la microstructure des matériaux et des interfaces (CNRS IMN et ICMCB), sur le passage à l'échelle semi industrielle (Marion technologies), sur l'utilisation de techniques de mise en forme bas-coût (CEA-LITEN et EIFER) afin de réaliser, de tester les performances et la stabilité des cellules SOFC de taille semi-pilote (CEA-LITEN et EIFER).

Méthodologie et Résultats marquants

Le projet INNOSOFC s'articule autour de 3 tâches scientifiques et techniques, alliant synthèse, mise en forme des matériaux et mesures électrochimiques.

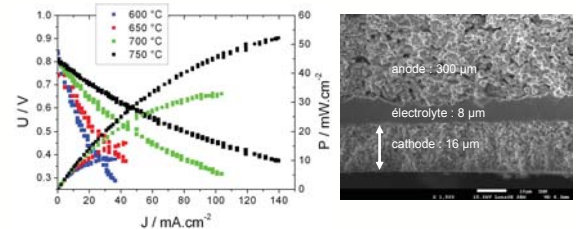
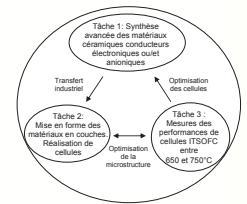


Figure 1: Performances et photos (microscopie électronique à la balayage) d'une cellule complète $\text{Nd}_2\text{NiO}_4/\text{BIT07}/\text{BIT07}-\text{Ni}$ ($\geq 10\text{mm}$)

Elaboration de cellules complètes en utilisant les techniques innovantes de coulage en bande et/ou de slip casting pour l'anode et l'électrolyte et de sérigraphie pour la cathode.

- type bouton de 10mm ($\text{Ni}-\text{BIT07} / \text{BIT07} / \text{Nd}_2\text{NiO}_4$), performances $34\text{mW}/\text{cm}^2$ à 700°C (figure 1).
- Carré ($3 \times 3\text{cm}^2$) ($\text{Ni}-\text{BIT07} / \text{BIT07} / \text{Pr}_2\text{NiO}_4$), ASR de $2.4 \Omega\text{cm}^2$ après 170h de vieillissement à 800°C (figure 2).

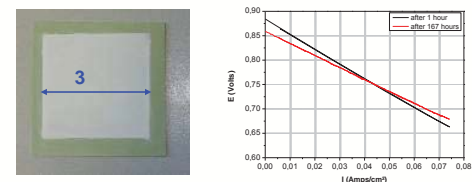


Figure 2 : Image d'une cellule complète IT-SOFC ($3 \times 3\text{cm}^2$) (matériaux de base: $\text{BIT07}/\text{Pr}_2\text{NiO}_4$) et performances à 800°C

Conclusions et Perspectives

- Premiers échantillons de cellules non-optimisées : Des matériaux compatibles, une bonne homogénéité d'épaisseur des couches respectant parfaitement les critères du cahier des charges. Des performances encourageantes.
- Optimiser les performances via des modifications de composition des électrodes ou optimisation des microstructures.
- Elaborer des cellules de plus grandes dimensions

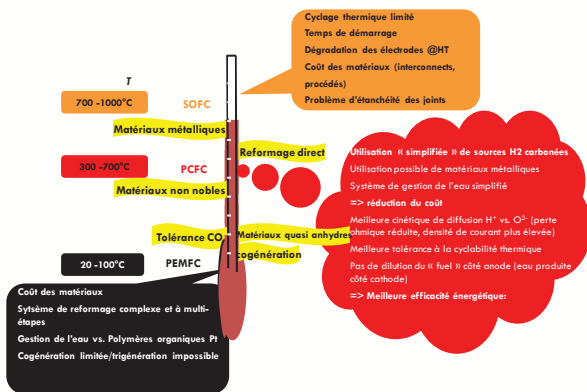
CONTACT : Olivier JOUBERT
Olivier.Joubert@cnrs-imn.fr



Coordinateur: EDF-EIFER

Partenaires: CNRS-ICG AIME, CNRS-IMN, CNRS-ICMCB, LEPMI, Marion Technologies, CTI SA

Contexte et Objectifs



Mise à l'échelle des matériaux et procédés de cellule de type PCFC (Proton Ceramic Fuel Cell)

- ✓ Sélection des matériaux les plus prometteurs
- ✓ Taille des cellules > 50cm²
- ✓ Optimiser les interfaces anode/électrolyte et cathode/électrolyte
- ✓ Structuration des couches (gradient de composition, approche composite)
- ✓ Amélioration des propriétés intrinsèques des matériaux

Améliorer les performances de la cellule :

- ✓ Puissance : 0.5 W/cm² @600° C
- ✓ Durée de vie: 1000 h, δV < 10 mV/h @600° C

Méthodologie et Résultats

ETUDE MATERIAUX ET PROCÉDES

Génération 1:

- ✓ Electrolyte: BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCY)
- ✓ Anode: Cermet NiO-BCY
- ✓ Cathode: Pr₂NiO_{4+δ} (PrN), Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF)

Génération 2:

- ✓ Electrolyte: Ba(Ce_{0.6}Y_{0.3}Nb_{0.1})O_{3-δ} (BCZN), BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCZY), Ba₂In_{2-x}Ti_xO_{5+δ} (avec x=0.2) (BIT02)
- ✓ Cathodes: PrBaCo₂O_{5+δ}, composite cathode génération 1 /électrolyte,

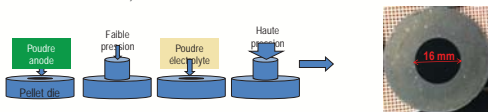
Mise à l'échelle de synthèse des poudres (→ >1kg)

- ✓ Voie solide
- ✓ Flash Combustion

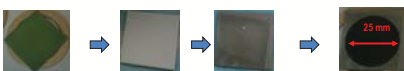
1 st generation	2 nd generation
BaCe _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} (BCY10)	Ba ₂ In _{2-x} Ti _x O _{5+δ} (BIT02)
NiO/BaCe _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ}	NiO/Ba ₂ In _{2-x} Ti _x O _{5+δ}
Pr ₂ NiO _{4+δ}	BaCe _{0.8} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ} (BCZY)
	NiO/BaCe _{0.8} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ}

Méthodes de procédés des cellules à anode support:

- ✓ Génération 1: par co-pressage demi-cellule /sérigraphie cathode (mise à l'échelle industrielle → cellule 40 mm)



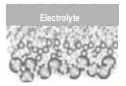
- ✓ Génération 2: par voie humide (coulage en bande, sérigraphie)



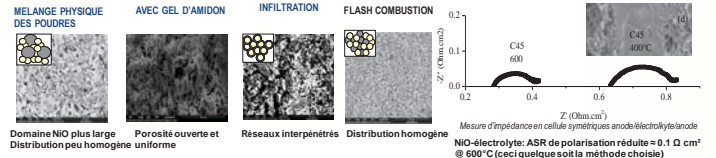
ETUDE INTERFACES

Caractéristiques du support anodique:

- ✓ Bonne tenue mécanique
- ✓ Perméabilité au gaz (40 % porosité)
- ✓ Conductivité totale > 100 S/cm



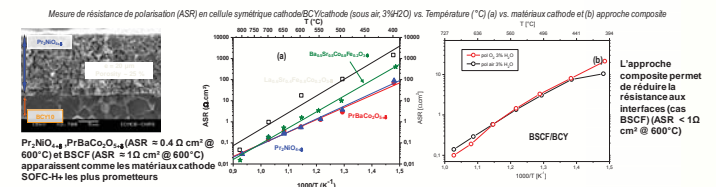
Contrôle de la microstructure anodique vs. procédés de synthèse des barbotines (gradient de composition)



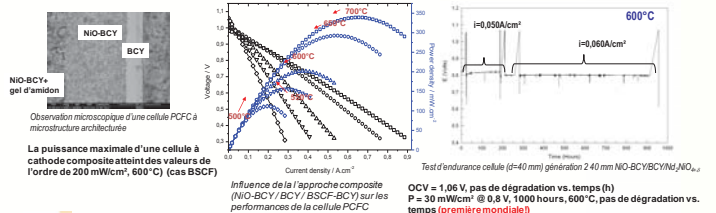
Caractéristiques de la couche cathodique:

- ✓ Bonne tenue mécanique / compatibilité avec électrolyte
- ✓ Stabilité en milieu humide et oxydant (40% porosité)
- ✓ Conductivité totale > 100 S/cm

Contrôle de la microstructure cathodique vs. approche composite ou matériaux innovants



PERFORMANCES ET FIABILITE DES CELLULES



Conclusions et Perspectives

Retombées scientifiques

- ✓ Valorisation de brevets de matériaux nationaux (PrN, BIT02: EDF-CNRS)
- ✓ Optimisation des performances des cellules de type PCFC
- ✓ Architecture microstructurale des couches
- ✓ P = 200 mW/cm², 600° C
- ✓ Premières mesures mondiales en durée de vie au-delà de 1000h, 600° C
- ✓ stabilité électrique constatés sur une cellule à base BCY

Retombées industrielles

- ✓ Mise à l'échelle pilote par Marion Technologies de nouveaux matériaux thermosensibles pour dispositifs énergétiques
- ✓ Savoir-faire innovant en France dans l'élaboration de cellules semi-industrielle à matériaux céramiques par CTI
 - ✓ par co-pressage
 - ✓ par voie humide

Perspectives

- ✓ Améliorer les performances/fiabilité des cellules (diminution des épaisseurs, compatibilité couple électrolyte cathode)
- ✓ Approche SRU et stack PCFC
- ✓ Ouverture vers l'électrolyse

OMNISCIENTS

Outils de Maintenance conditionnelle Non Invasifs pour Système pile à Combustible Industriel en ENvironnement Transport et Stationnaire
HPAC Edition 2009



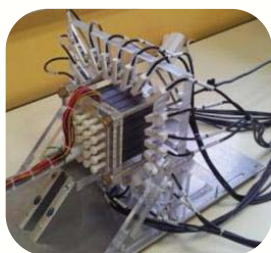
Coordinateur : PSA Peugeot Citoën

Partenaires : Hélion, EuroPhysical Acoustics, CEA, LEPMI, G2ELAB

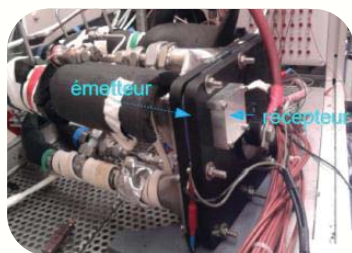
Contexte et Objectifs

Le déploiement de la technologie pile à combustible passe par le respect des contraintes de durée de vie, de fiabilité, de disponibilité et de coût.

Le projet **OMNISCIENTS** se propose de développer, d'expérimenter et de valider des **outils et méthodes innovants et non invasifs** qui permettront d'estimer **l'état de santé d'une pile PEMFC**. L'utilisation de ces outils en phase d'exploitation permettra de définir les opérations de **maintenance conditionnelle et préventive d'une pile PEMFC**, permettant ainsi de maximiser la durée de vie et de réduire les coûts de maintenance.



Simulateur de pile équipé de capteurs de champ magnétique externe.



Pile instrumentée pour la mesure d'acousto-ultrasons

Méthodologie et Résultats

Le projet **OMNISCIENTS** se focalise sur le développement en parallèle de 2 méthodologies :

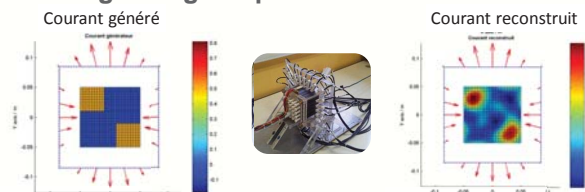
- 1) Une méthodologie basée sur ces **mesures acoustiques (acousto-ultrasons)**,
- 2) Une méthodologie basée sur des **mesures de champ magnétique externe**.

L'approche retenue est la suivante :

- Développement des méthodologies permettant la reconstruction de grandeurs électriques et physico-chimiques internes à la pile à partir de mesures acoustiques et/ou magnétiques externes,
- Validation expérimentale des méthodologies sur des piles industrielles testées sous profils d'exploitation stationnaires et transports en environnement laboratoire,
- Application des méthodologies validées à des systèmes industriels exploités dans des conditions représentatives de la réalité.

Les **résultats obtenus** à mi-projet permettent de valider l'intérêt et la faisabilité technique des 2 méthodologies pour déterminer l'état de fonctionnement d'une pile PEMFC.

Méthodologie magnétique :



Résultats obtenus sur le simulateur de pile

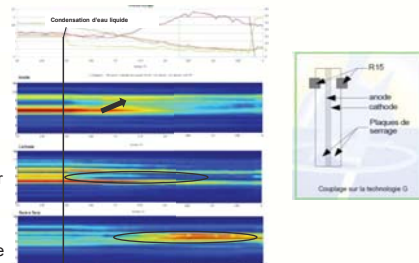
Méthodologie acoustique :

Simulation d'un « noyage » pile

Changement de bande fréquence pour le récepteur à l'anode

Disparition d'une bande fréquence pour le récepteur à la cathode

Apparition d'une bande fréquence pour les émetteurs/récepteurs en face à face



Conclusions et Perspectives

- Travaux de développement des méthodologies et validation de la capacité à détecter des variations de conditions de fonctionnement achevés.
- Jalon permettant d'engager les travaux sur les piles industrielles (PSA et Helion) validé.

Perspectives :

- Validation de la robustesse des méthodologies au design et aux profils de mission des piles industrielles (stationnaire versus transport),
- Identification et discrimination des différents type de « défaillances » pile
- Validation de la compatibilité des méthodologies avec un environnement système (dynamique de mesure, perturbations des signaux, ...)
- Analyse technico-économique.

CONTACT :

franck.masset@mpsa.com

PSA PEUGEOT CITROËN

cea

HELION
HYDROGEN POWER

EURO
PHYSICAL
ACOUSTICS SA
La solution en Contrôle Non Destructif

G2E lab
Grenoble Génie Electrique
Grenoble Electrical Engineering

Grenoble INP



HELION

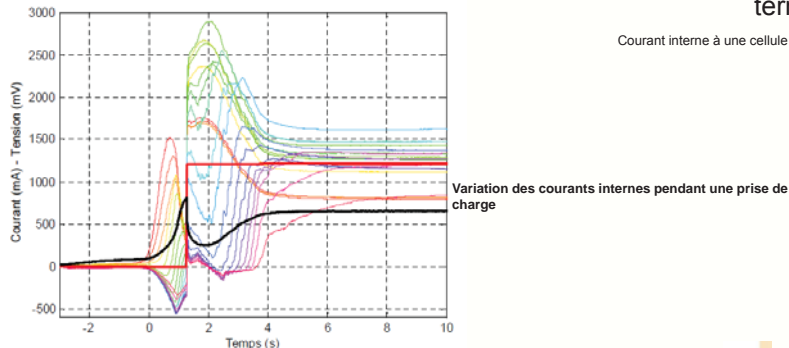
INPL/LEMMA – INPG/LEPMI - CEA/LITEN

Contexte et Objectifs

Le besoin en alimentations électriques de secours fiables et non polluantes est en forte croissance. La solution à base de pile à combustible trouve naturellement sa place pour remplacer les groupes Diesel ainsi que toute ou partie des batteries. Cependant, certains aspects restent à être améliorés pour aboutir à des produits fiables et moins onéreux.

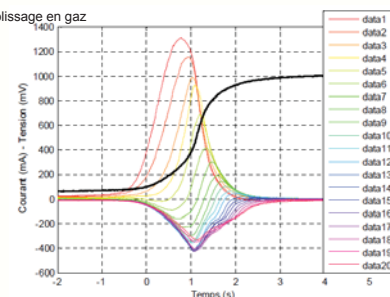
L'objectif technique du projet ARTEMIS est de :

- s'affranchir de l'azote utilisé pour les phases de veille,
- réduire la quantité de batteries, par une amélioration substantielle de la durée de démarrage des PAC et de sa capacité à admettre des prises de charge rapides,
- Appréhender l'impact sur la durée de vie d'un fonctionnement dans des conditions particulières liées à cette application des secours.



1. Stocker la PAC en gaz actifs lors des phases de veille permet de maintenir un bon conditionnement de la pile en terme d'hydratation de la membrane et de la couche active, ce qui est bénéfique à son démarrage. Cependant, la dégradation de la structure des électrodes, perte de porosité, apparition d'espèces secondaires, conduit à une sensibilité plus importante aux limitations de transfert de matière.
2. Pour démarrer rapidement et de façon fiable une pile à combustible PEM initialement inertée à la cathode, il est nécessaire d'envoyer de forts débits de gaz. Les démarrages précoces, c'est-à-dire lorsque la pile n'est pas totalement remplie de gaz actifs, peuvent engendrer des dégradations.
3. Le fonctionnement à très basse puissance d'une PAC, jusqu'à 0,1, voire 0,01 A/cm² pendant des durées relativement longues, peut être néfaste si une stratégie n'est pas mise en œuvre notamment en terme de gestion des débits de gaz.

Courant interne à une cellule lors du remplissage en gaz



Méthodologie et Résultats

Les travaux ont été menés selon un programme de tests commun. Il consistait à réaliser des essais en monocellules et en empilement de 10 cellules fonctionnant sous les conditions représentatives des phénomènes étudiés. Plusieurs campagnes de tests ont été effectuées pour s'assurer de la représentativité des résultats obtenus.

En parallèle, des modèles ont été établis afin d'aider à la compréhension des phénomènes.

Conclusions et Perspectives

Le projet a permis :

- de mieux appréhender les conditions dans lesquelles une PAC doit être conditionnée pour réduire son temps de démarrage sans trop dégrader sa durée de vie,
- d'approcher la compréhension des phénomènes de vieillissement lors de fonctionnement dans des conditions particulières, plus spécifiques aux groupes de secours de type ASI.

Les résultats obtenus permettent d'aboutir à la définition de stratégies et de conditions opératoires à mettre en œuvre pour améliorer la durée de vie de groupe de secours de type ASI.

CONTACT :

Thierry.geneston@areva.com

Coordinateur : FCLAB, Christophe ESPANET
Partenaires : LMFA, François BARIO
: HELION, Sébastien BOBLET
: INEVA-CNRT, Jean-Marc LE CANUT

Contexte et Objectifs

Un certain nombre de verrous technologiques doivent encore être levés avant de voir apparaître sur le marché des systèmes pile à combustible de type PEM (PEMFC) performants et compétitifs. Parmi ces verrous, l'un des plus importants est lié à la compression d'air. En effet, ce sous-système présente des rendements énergétiques relativement mauvais, il est souvent très bruyant et il est, en outre, délicat de trouver des compresseurs d'air dimensionnés de manière optimale pour un cahier des charges pile à combustible donné.

Dans ce contexte, le projet ICARE-CSP vise à étudier les différentes solutions possibles d'alimentation en air de PEMFC. L'objectif est de définir une méthodologie et des critères permettant de comparer des solutions de compression existantes sur le marché. Nous nous plaçons d'emblée dans le cas de générateurs ayant une puissance supérieure à 10 kW, ce qui permet d'adresser les applications transports et les applications stationnaires.

Méthodologie et Résultats

Ce projet court (2 ans) propose un état de l'art exhaustif des solutions technologiques de compression d'air pour PEMFC existantes sur le marché en 2009, la définition de cahiers des charges génériques pour les systèmes de compression d'air dans le cas des applications PAC > 10 kW ainsi que le test et la caractérisation expérimentale des solutions existantes sur le marché. Le projet a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Difficulté de trouver sur étagère des solutions de compression satisfaisantes pour des PEMFC > 30 kW.
- solutions testées : Compresseur à double-vis, centrifuge et à spirale.
- L'utilisation d'une turbine froide permet un gain énergétique de + 15% à 22% sur la technologie à vis.
- Le compresseur à spirale a été testé sur banc au FCLAB et sur une PEMFC chez HELION.

- Ce compresseur est satisfaisant en termes de performances aérauliques, mais son étanchéité est mauvaise.
- Pour cette application le compresseur a cependant permis de fonctionner plus d'une centaine d'heures sur le stack sans incident notable.
- La modélisation en Représentation Energétique Macroscopique (REM) du compresseur à vis, validée par comparaison avec les mesures faites sur banc au FCLAB, a permis d'élaborer une structure générique de commande par inversion du modèle.



Conclusions et Perspectives

Ce projet a permis trois avancées principales : 1) bonne connaissance du marché des compresseurs pour PAC, y compris les coûts associés, 2) approfondissement des connaissances sur le fonctionnement des compresseurs d'alimentation en air des systèmes PAC, 3) consolidation des bancs de mesures au sein de FCLAB. Concernant les perspectives du projet, elles pourraient s'orienter vers un projet de développement spécifique de compresseur centrifuge.

CONTACT :

christophe.espanet@univ-fcomte.fr
03.84.58.36.14

Coordinateur: CEA
Partenaires: institut FCLAB, Garlock France, Hélion



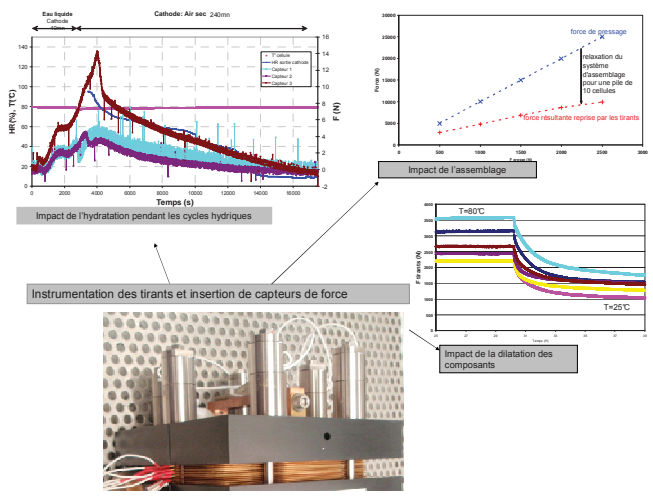
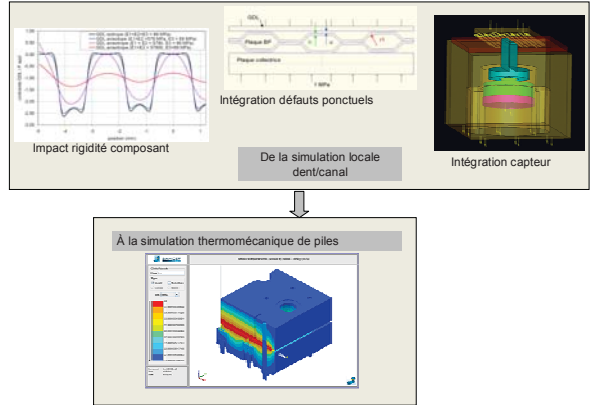
Contexte et Objectifs

Le développement commercial des piles à combustible est actuellement freiné par deux facteurs prépondérants que sont une durée de vie trop faible et un coût encore beaucoup trop important. Les piles utilisant la technologie de plaque bipolaire métallique emboutie présentent aujourd'hui le meilleur potentiel en terme de réduction des coûts. Mais cette réduction est notamment possible par l'abaissement des contraintes de fabrication élevées demandées du fait de la non maîtrise des paramètres mécaniques influents sur la dégradation des piles. Ce projet propose de **mesurer et simuler les contraintes mécaniques** dans des piles PEMFC intégrant des plaques bipolaires de différentes qualités afin d'optimiser la durée de vie tout en réduisant les coûts.

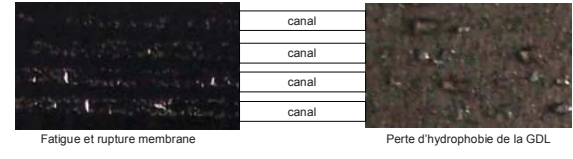
Ces mesures originales ont été complétées par de nombreux travaux de simulation allant de l'échelle dent/canal à l'échelle globale d'une cellule voire d'un empilement. Ces calculs ont mis en évidence l'impact important des caractéristiques intrinsèques des composants notamment des couches de diffusion (GDL) et de la température. La mise en œuvre de méthodes d'homogénéisation a permis de réaliser une simulation simple du comportement mécanique des géométries complexes des plaques bipolaires (non présentée car ces géométries sont confidentielles).

Méthodologie et Résultats

Le projet a permis de développer une nouvelle technologie d'instrumentation des plaques terminales, couplée avec une instrumentation des tirants. Les mesures obtenues sont présentées ci-dessous. L'instrumentation des plaques de serrage a notamment permis d'estimer l'amplitude des forces mises en jeu pendant les cycles d'hydratation à une dizaine de N. Mais cette instrumentation a surtout mis en évidence le **fort impact des différences de dilatation** des composants et le relâchement important des contraintes après l'assemblage sous presse.



Ces connaissances ont permis de spécifier les tests, intégrant différentes plaques bipolaires, qui ont engendré des dégradations spécifiques corrélées aux contraintes mécaniques environnantes telles que la fatigue de la membrane ou la perte d'hydrophobie dans les zones moins comprimées correspondant aux canaux des circuits de gaz.



Conclusions et Perspectives

La réalisation de ce projet a permis de valider l'utilisation de plaques bipolaires de moindre coût et de spécifier les caractéristiques pertinentes pour les autres composants. Les données révélées par l'instrumentation originale mise en œuvre ont confirmé l'importance de la prise en compte des contraintes mécaniques. Les travaux de simulation ont montré qu'ils peuvent intégrer la géométrie complexe des plaques bipolaires, les phénomènes de dilatation et expliquer ainsi les zones de dégradations privilégiées.

CONTACT :
Jean-francois.blachot@cea.fr



Coordinateur: CEA

Partenaires: IEM, ENSCM-IAM, LACCO, LMOPS, SOFILETA

Contexte et Objectifs

Le projet BODIPAC avait pour objectif de développer une pile à combustible alcaline alimentée en combustible liquide via une solution de borohydrures pour des applications de faible puissance (<30W).



Avantages de la technologie alcaline DBFC (Direct Borohydride Fuel Cell) :

- le milieu alcalin **augmente les cinétiques de réaction électrochimique**,
- **l'utilisation de métaux non nobles** en tant que catalyseurs est possible,
- de **fortes densités d'énergie théorique** sont envisageables (pour un rendement en potentiel de 50%, 900 Wh/kg ou /L peuvent être atteints avec une solution alcaline de NaBH_4 concentrée à 5 mol.L⁻¹),
- cette technologie ne montre **pas de problème de démarrage** : l'humidification naturelle du cœur de pile et donc de la membrane est assurée par l'utilisation du combustible liquide.

Verrous liés à la technologie DBFC:

- le **cross-over du combustible** nécessite l'utilisation à la cathode de catalyseurs tolérants à la présence de borohydrures et de ses sous-produits d'hydrolyse.
- le combustible borohydure présente des **problèmes de stabilité (hydrolyse spontanée des borohydrures)** : l'oxydation directe des borohydrures n'est jamais complète, car une partie s'hydrolyse en formant des borates et de l'hydrogène.

Méthodologie et Résultats

Les principales actions durant le projet ont été les suivantes :

- Etude et modification de membranes pour limiter le cross-over de combustible liquide dans les DBFC,
- Synthèse de liants anioniques organiques d'électrodes pour une meilleure interface membrane/électrode,
- Etude de nouveaux catalyseurs anodiques et cathodiques « Pt-free » pour diminuer les coûts et améliorer l'autonomie du système DBFC,

- Identification de catalyseurs cathodiques « Pt-free » insensibles aux conséquences du cross-over en DBFC, i.e. insensibles à la présence de borohydrures et de leurs produits d'hydrolyse,
- Intégration et test en pile des différents composants de base développés au fil du projet.

Résultats :

- Une pile DBFC totalement « Pt-free » a été réalisée (Ir/C* à l'anode, CoTMPP/C** à la cathode, membrane anionique de type ADP® MORGAN Solvay) et a permis d'atteindre **140 mW/cm² à T° et air ambiants**, ce qui est remarquable car encore inégalé à ce jour dans la littérature (figure 1).
- Un gain substantiel en autonomie a pu être enregistré par rapport à une pile contenant du Pt à l'anode : en effet, grâce à l'utilisation de catalyseurs anodiques (Ir, Pd-Bi) favorisant l'oxydation directe des borohydrures et limitant leur hydrolyse, **l'utilisation efficace du combustible (càd pour générer de l'électricité) est passée de 50% à plus de 70%**.
- Des catalyseurs cathodiques de type macrocycles de métaux de transition, en particulier FePC/CI***, ont montré une bonne tolérance à la présence de borohydrures.

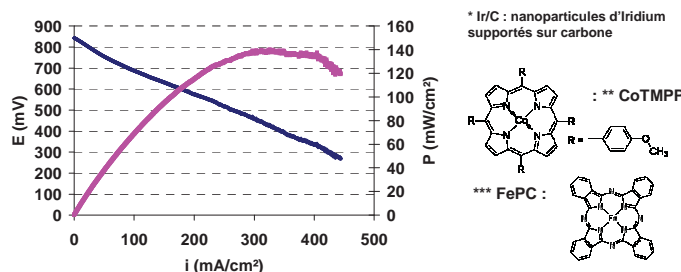


Figure 1. Courbe de polarisation et courbe de puissance associées d'une pile DBFC de type Ir 40%/C anode // membrane anionique // CoTMPP/C cathode fonctionnant sous air ambiant, T° ambiante. Combustible : NaBH_4 2M, NaOH 1M.

Conclusions et Perspectives

- Intérêt démontré des matériaux étudiés et développés dans le cadre de ce projet pour une application dans la pile DBFC.
- 7 articles publiés dans des revues à comité de lecture,
- 9 Communications publiées dans des actes de colloques à comité de lecture,
- 1 brevet FR 10 00404, « Matériau polymère fluorocarboné et procédé de synthèse » (Déposants : CEA/CNRS/ENSCM).

CONTACT :

Audrey.Martinet@cea.fr



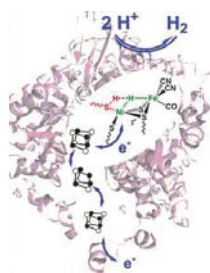
P. Chenevier, IRAMIS/SPEC, CEA/Saclay
 A. Volbeda, IBS, UMR 5075 CNRS-CEA-U.J.Fourier, Grenoble
 V. Artero, IRTSV, UMR 5047 CNRS-CEA-U.J.Fourier, Grenoble
 B. Josselme, IRAMIS/SPCSI, CEA/Saclay
 A. Martinet, LITEN/DTNM, CEA/Grenoble

Les piles à hydrogène à basse température actuelles emploient le platine comme catalyseur sur les deux électrodes. Le platine est un métal précieux très coûteux dont les ressources terrestres sont limitées. Dans le prix d'une voiture à hydrogène, le coût du platine représente à lui seul 5000€. Remplacer le platine par d'autres catalyseurs sans métaux nobles est un objectif important à la fois pour la gestion des ressources naturelles et pour limiter le coût des piles à hydrogène.

Catalyseurs sans platine pour piles à hydrogène : l'exemple des enzymes

De nombreuses bactéries sont capables de catalyser l'oxydation de l'hydrogène sans métaux nobles. Les enzymes impliquées, les hydrogénases, utilisent dans leur site actif des atomes de fer et de nickel. En tube à essai, elles catalysent l'oxydation de l'hydrogène à une vitesse exceptionnelle mais sont sensibles à l'oxygène.

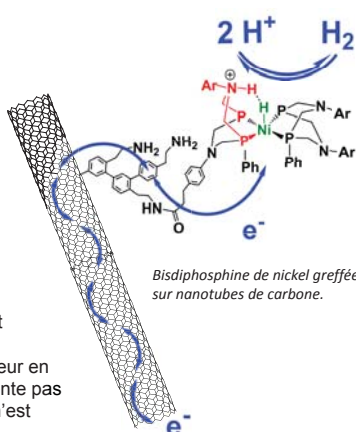
Nous cherchons à implémenter ces hydrogénases dans une pile à hydrogène fonctionnelle. L'hydrogénase de *Desulfomicrobium baculatum* a été choisie car elle peut être manipulée à l'air. L'enzyme extraite de cultures bactériennes est associée à des nanotubes de carbone dans un gel aqueux conducteur. Nous avons montré que le gel préserve l'activité de l'enzyme. En cellule électrochimique un courant d'oxydation de 100µA est observé.



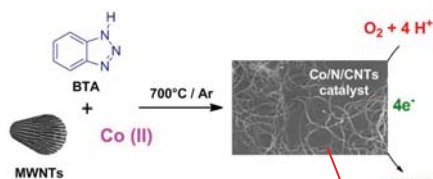
Complexes de nickel et de cobalt pour une pile sans platine

La structure du site actif des enzymes a inspiré dans de nombreux laboratoires la synthèse de complexes organométalliques dont certains ont montré de bonnes qualités de catalyseurs de synthèse ou oxydation de l'hydrogène, mais seulement dans des tests en tube à essai en solvant organique.

Pour l'implémentation en pile dans le présent projet, le catalyseur de DuBois tétraphosphine de nickel a été adapté et couplé à des nanotubes de carbone. Le matériau obtenu s'avère un bon catalyseur en milieu aqueux. En particulier, il ne présente pas de surtension par rapport au platine et n'est pas sensible aux polluants comme le monoxyde de carbone. Testé en sandwich contre une électrode de carbone platiné, il fournit une pile à hydrogène passive qui débite du courant.

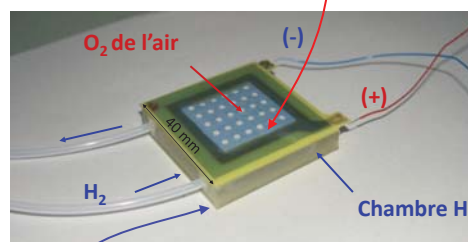


Bisphosphine de nickel greffée sur nanotubes de carbone.



Schema de la synthèse du complexe cobalt-benzotriazole (Co-BTA) supporté sur NTC.

Nos efforts pour remplacer le platine se sont portés aussi sur les catalyseurs de réduction de l'oxygène. Des matériaux à base de carbone enrichis en azote et complexant du cobalt ont été développés et présentent de bonnes propriétés catalytiques en test électrochimique et en pile. Dans ces catalyseurs, issus d'un recuit à haute température d'un précurseur organique riche en azote (BTA) complexant du Co(II) et physisorbé sur du carbone, les azotes quaternaires et les liaisons N-Co jouent un rôle catalytique fondamental.



Les catalyseurs à base de complexes de nickel et cobalt ont été testés en pile à hydrogène (9cm²) passive contre électrode de platine ou ensemble. La pile sans platine Ni-NTC-C/Co-N-NTC produit du courant avec une puissance max de 23µA/cm².

Catalyseur Anode	Catalyseur Cathode	OCV (V)	I à 0.2V (µA/cm ²)	Pmax (µW/cm ²)	R (Ω)
Pt	Co/N/NTC	0,79	13073	2615	0,220
Complexe Ni-NTC-C	Pt	0,85	224	70	0,228
Complexe Ni-NTC-C	Co/N/NTC	0,74	94	23	0,305

En comparaison, une pile optimisée tout Pt produit une puissance max de 105mW/cm², avec un courant max de 175mA/cm² et un OCV de 1V.

Conclusions et Perspectives

Le projet EnzHyd a mis en lumière pour la première fois l'efficacité de catalyseurs moléculaires, des complexes de nickel, en remplacement du platine à l'anode et à la cathode de piles à hydrogène fonctionnelles. Une pile à hydrogène passive sans platine fonctionnant à l'ambiante a été démontrée avec une puissance de 23µW/cm². L'optimisation des catalyseurs est en cours. En parallèle, le consortium poursuit ces recherches pour bien comprendre le fonctionnement électrochimique de ces nouveaux catalyseurs.

CONTACT :

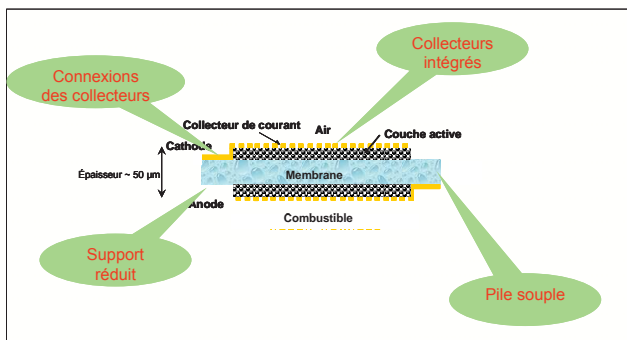
pascale.chenevier@cea.fr



Coordinateur : CEA Grenoble -Liten
Partenaires: LERMPS-UTBM/IREPA LASER/LAAS

Contexte et Objectifs

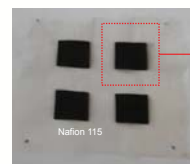
- Réalisation d'une structure de pile à combustible innovante permettant d'augmenter les performances et de réduire la masse des piles.
- Cette structure de pile conduit à 2 objectifs majeurs qui sont:
 - utilisation de la membrane comme support mécanique
 - dépôt de grilles métalliques, assurant à la fois la collecte électronique et la diffusion des gaz, par des techniques non destructives vis-à-vis de la membrane



D'après le modèle, il est possible d'augmenter de 55% les performances avec une structure de grilles en serpentins/échelle par rapport à une structure d'Au plein (épaisseur 1 μm).



Vérification expérimentale

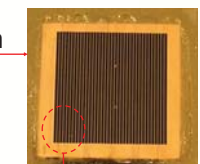


Dépôt des électrodes sur Nafion

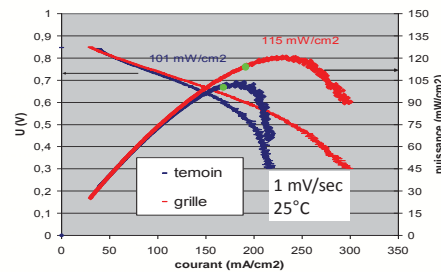


Dépôt Au Par PVD

Ablation laser



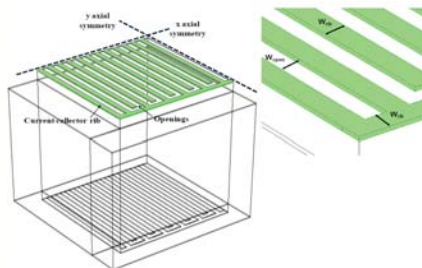
Intégration



Augmentation de 14% des performances

Méthodologie et Résultats

- Réalisation d'un modèle (COMSOL Multiphysics) permettant de déterminer les architectures de grilles optimales : compromis collecte électronique/accessibilité aux gaz.



Conclusions et Perspectives

Le dépôt de grilles métalliques permet d'augmenter les performances de 14% (contre 55% prévu) avec seulement 7.4% d'Au.

Il faut maintenant :

- affiner le modèle
- utiliser des matériaux et des techniques de dépôt moins onéreux

Coordinateur : CEA

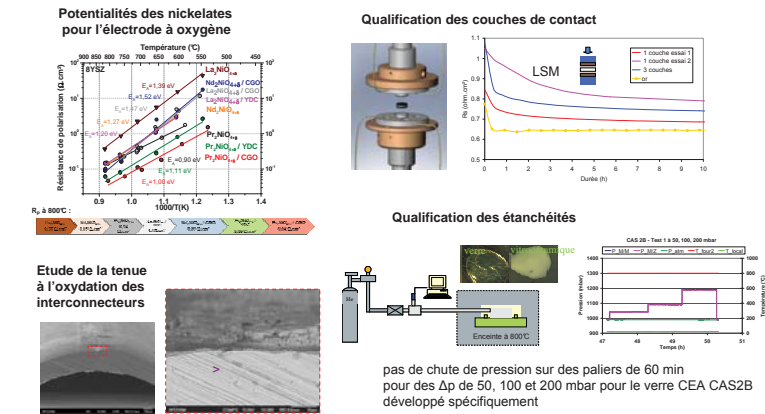
Partenaires : EIFER, ICMCB, LECIME, ARCELOR MITTAL

Contexte et Objectifs

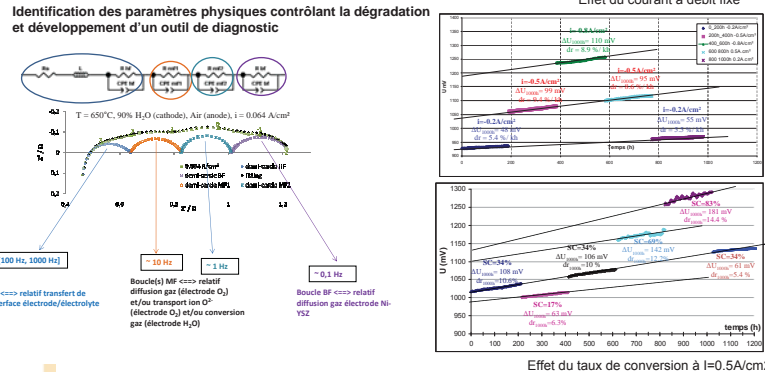
L'Electrolyse de la vapeur d'eau à Haute Température (EHT) est un des procédés de production d'hydrogène les plus prometteurs, par couplage à des sources thermiques et électriques d'origines diverses (nucléaire, géothermique ou solaire...), sans émission de CO₂. Pour que le coût de l'hydrogène produit soit compétitif, cette technologie doit encore être fiabilisée. En effet, ce type d'électrolyseurs doit être conçu pour fonctionner à haute température avec des matériaux métalliques et des matériaux céramiques fragiles. L'objectif du projet est de développer un prototype avec des performances ambitieuses ainsi qu'un outil de diagnostics in situ.



2/ Le développement de nouvelles solutions Matériaux



3/ Le développement d'un outil de diagnostics in situ

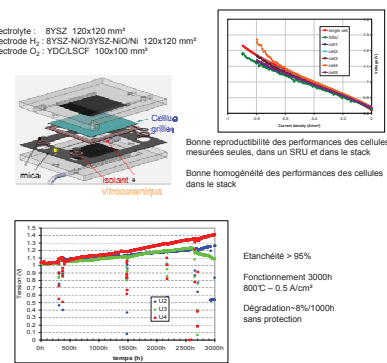


Méthodologie et Résultats

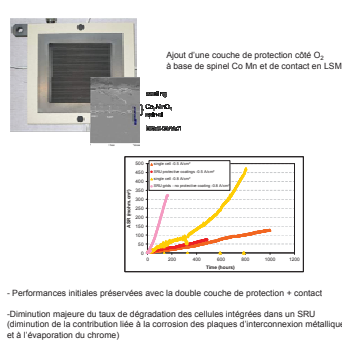
Trois axes de travail ont été entrepris :

1/ un travail de conception d'architectures d'empilement

Un premier stack EPAIS



L'intégration de nouvelles solutions



Conclusions et Perspectives

- Performance du premier stack au meilleur niveau
- Conservation de ces performances en introduisant des couches de contact et des couches de protection
- Réduction significative du taux de dégradation
- Belles perspectives avec les Nickelates
- Mise en évidence de certains paramètres pilotant la dégradation – outil de diagnostics en cours de développement
- 1 brevet en cours
- 3 articles de revue
- 2 articles dans des conférences internationales

CONTACT :

magali.reytier@cea.fr



HELEVA

Production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur
Optimisation de la cellule et mise en place d'un prototype
HPAC 2009

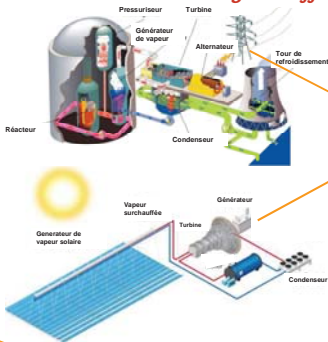


Coordinateur **AREVA**
Partenaires **IEM, LISE, LADIR, ENSM-SE, SCT**

Contexte et Objectifs

Stockage d'énergie

Production massive d'Hydrogène par Electrolyse de la vapeur d'eau à faible coût énergétique, en aval d'une centrale nucléaire ou énergie renouvelable (solaire) fournissant l'électricité et la chaleur sans émission de gaz à effet de serre.



Electrolyseurs

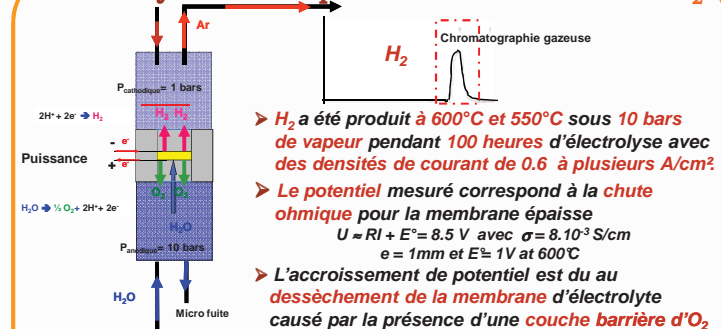


Mise en forme d'assemblage : électrolyte/électrode

Co-compactation de poudre et de bande (Coulage en bande)



Electrolyse de la vapeur d'eau: Production d'H₂

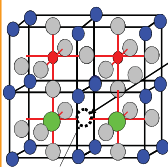


Méthodologie et Résultats

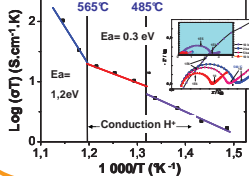
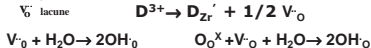
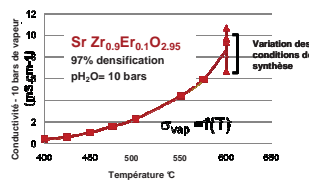
Perovskite SrZrO₃ dopée : électrolyte conducteur H⁺

Structure ABO₃ et incorporation de la vapeur

La Perovskite doit être dopée et hydratée sous pression pour être un conducteur H⁺.



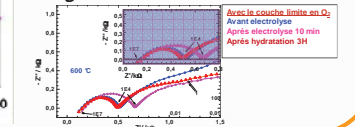
$$K_{eq}(T) = \frac{[OH^-]}{P_{H_2O} \times a_{V_O}}$$



Conductivité H⁺ à T < 600°C & P = 10 bars
σ_{600°C} ≈ 10⁻² S/cm

L'étude du vieillissement montre que Er stabilise la structure en atmosphère réductrice

L'injection de vapeur en régime turbulent permet l'hydratation de la membrane



Les Electrolyseurs



Electrolyseur simple cellule φ 40mm
600°C 100bars-Programme ANR Celeva



Electrolyseur double cellules φ 40mm
600°C 100bars-Programme ANR Heleva

Conclusions et Perspectives

- H₂ a été produit avec un électrolyte à conduction H⁺ optimisé, zirconate de strontium dopé Erbium à 600°C et 550°C dans un électrolyseur utilisant la vapeur d'eau sous pression.
- Les assemblages électrode/électrolyte sont élaborés par cocompaction et cofrittage de poudre ou de bandes d'électrolyte ou de cermet constitué d'un alliage à haut point de fusion sous atmosphère réductrice.
- La fluidique de l'électrolyseur a été adaptée pour permettre l'hydratation de l'électrolyte.
- Un électrolyseur double cellule (diamètre 40 mm) avec un fort débit de vapeur (7m³/heure) été construit.
- Un électrolyseur prototype double cellule de diamètre 80 mm est en cours de construction.

CONTACT :

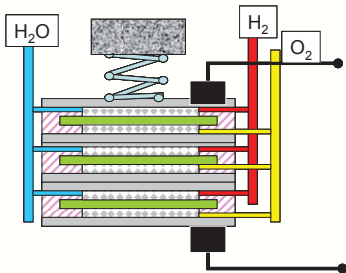
beatrice.sala@iem.univ-montp2.fr



Coordinateur : CEA
Partenaires : ENSMP , GARLOCK FRANCE

Contexte et Objectifs

L'Electrolyse de la vapeur d'eau à Haute Température (EHT) est un des procédés de production d'hydrogène les plus prometteurs, par couplage à des sources thermiques et électriques d'origines diverses (nucléaire, géothermique ou solaire...). La gestion des gaz et le maintien de l'étanchéité dans le temps constitue un des verrous majeurs de cette technologie. Ces étanchéités doivent être conçues pour fonctionner à haute température entre des matériaux métalliques et des matériaux céramiques fragiles qui se dilatent différemment. L'objectif du projet est de développer un outil permettant l'optimisation de joints métalliques, de les fabriquer et de les tester en conditions EHT.

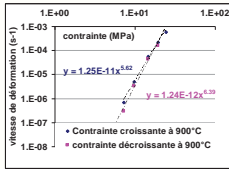


Méthodologie et Résultats

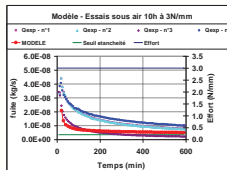
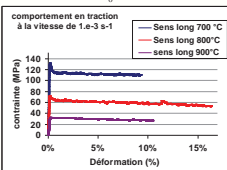
Trois axes de travail ont été entrepris :

1/ Une modélisation innovante de l'étanchéité haute température

Identification du comportement du FECRALLOY



$$\epsilon = de_0 \left(\sinh \left(\frac{\sigma - \sigma_{sat}}{\sigma_0} \right) \right)^m$$

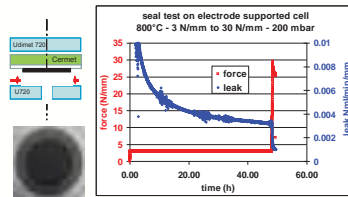


Modélisation mécanique de l'étanchéité



Bonne prédiction du niveau de fuite en fonction de la géométrie ou du serrage

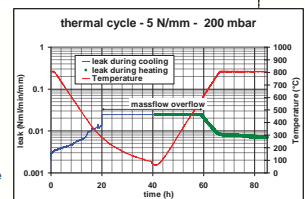
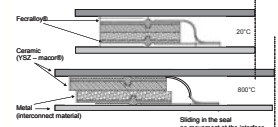
2/ Le développement de nouveaux joints métalliques



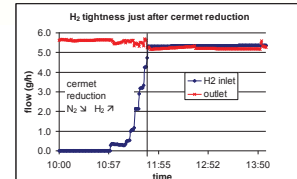
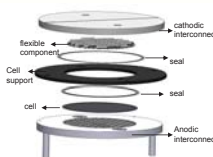
Une ligne d'étanchéité adaptée au faible effort et à la fragilité des portées
Bon résultat de ce joint métallique en appui directement sur la cellule sans dommage

Étanchéité retrouvée après cyclage

Nouveau joint accommodant pour les transitoires thermiques : brevet FR 09 57 344



3/ Le test de ces joints sur prototype en atmosphère EHT



Bonne étanchéité sur prototype

Conclusions et Perspectives

- Le joint métallique est un vrai candidat pour l'étanchéité EHT
- Un outil est désormais disponible pour dimensionner de nouveaux joints ou optimiser leurs conditions de serrage
- L'électrolyte des cellules peut supporter le serrage des joints mis au point
- Un nouveau design permet de conserver l'étanchéité entre 800° C et 400° C. Plusieurs cycles entre 800° C et 20° C sont aussi possibles
- L'optimisation des raideurs respectives entre étanchéités et contact électrique doit encore être améliorée pour pouvoir élargir les tolérances de fabrication.

- 2 brevets
- 2 articles de revue + 2 en cours
- 2 articles dans des conférences internationales

CONTACT :
magali.reytier@cea.fr



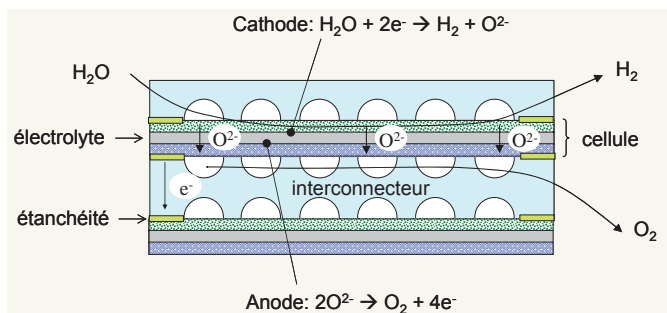
Coordinateur : CEA

Partenaires : Aperam, PVDco, ICB, SIMaP

Contexte et Objectifs

L'hydrogène apparaît comme un vecteur énergétique d'avenir dans le contexte énergétique et environnemental actuel. Pour une production massive, l'Electrolyse de la vapeur d'eau à Haute température (EHT) constitue une alternative prometteuse aux procédés existants, moins respectueux de l'environnement.

Un électrolyseur EHT comporte, entre autres composants, des interconnecteurs métalliques, dont le rôle est d'assurer la distribution des gaz (vapeur d'eau injectée, hydrogène et oxygène produits) et le passage du courant.



Ils doivent satisfaire aux exigences suivantes :

- bonne résistance à l'oxydation sous les atmosphères cathodique (H₂-H₂O, différents ratio possibles) et anodique (riches en O₂) entre 600 et 900° C,
- bonne conductivité électrique, stable dans le temps dans ces mêmes conditions,
- préservation des cellules électrochimiques (rétention du chrome, non-collage, etc.).

Le projet a donc pour objectif la mise au point d'interconnecteurs métalliques fonctionnant efficacement sur le long terme pour l'EHT, allant du développement industriel par l'association alliage métallique / traitements de surface, à la compréhension fine des mécanismes mis en jeu.

Méthodologie et Résultats

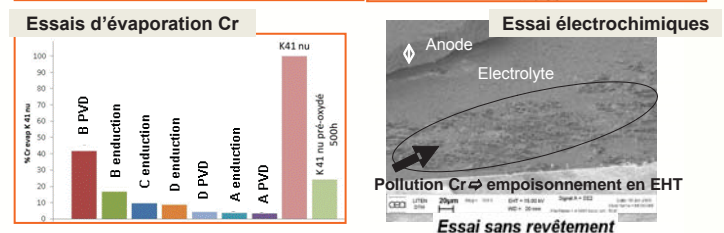
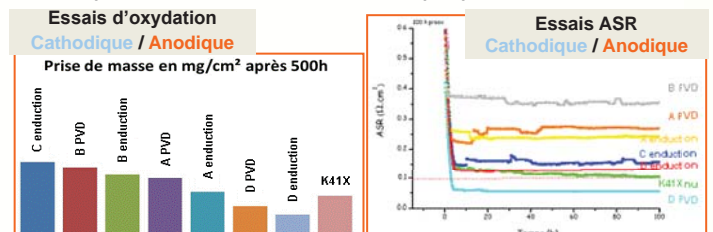
Recherche des solutions optimales « Alliage/Traitement de surface/Revêtement » cathodique et anodique :

- Alliage commercial Fe18Cr & alliage innovant Fe-Ni-Co
- Multiples associations Alliage-Revêtement développées par procédés PVD et enduction

IC cathodique H2O/H2		
Alliage nu	Revêtement	
	PVD	enduction
K41X	A	A
	B	B
	C	C
	D	D
	E	E
Fe-Ni-Co	A	A
	B	B
	C	C
	D	D
	E	E

IC anodique O2/H2O		
Alliage nu	Revêtement	
	PVD	enduction
K41X	A	A
	B	B
	C	C
	D	D
	E	E
Fe-Ni-Co	A	A
	B	B
	C	C
	D	D
	E	E

- Compromis entre les différentes propriétés :



Conclusions et Perspectives

✓ A l'issue de la 1^{ère} phase de développement, 4 solutions anodiques et 4 solutions cathodiques ont été retenues, dont 2 pouvant être communes aux 2 côtés (A PVD et C enduction).

⇒ L'essai d'un prototype EHT monocellule est programmé à l'issue de la 2^{nde} phase de développement, en 2012.

CONTACT :

aude.brevet@cea.fr

Coordinateur : Gérard Delette (CEA-LITEN)

Partenaires : SIMaP, LEPMI (G-INP), AREVA, ANSYS-France, CEA

Contexte et Objectifs

La technologie des Electrolyseurs à Haute Température (EHT) est aujourd'hui largement étudiée pour assurer une production massive d'hydrogène utilisé comme vecteur énergétique.

La viabilité économique de cette technologie implique d'atteindre de **faibles taux de défaillance** et de dégradation associés à des performances élevées.

L'objectif principal du projet MOISE est de mettre à la disposition **des concepteurs** un outil de calcul permettant la **simulation du fonctionnement** complet d'un électrolyseur.

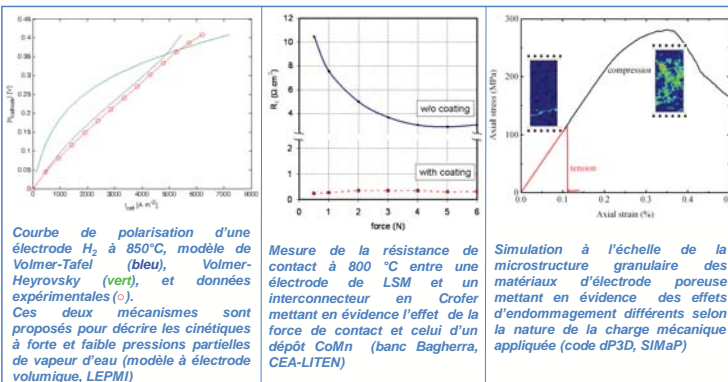
Ainsi, une démarche d'optimisation peut être engagée lors de la conception d'électrolyseurs afin **d'évaluer des innovations** apportées aux **composants** et aux **architectures**.

Méthodologie et Résultats

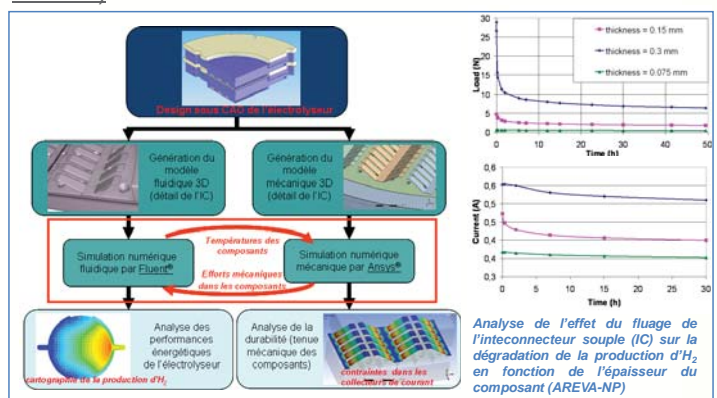
La démarche mise en place comprend trois niveaux :

1) la description des mécanismes physiques qui impactent

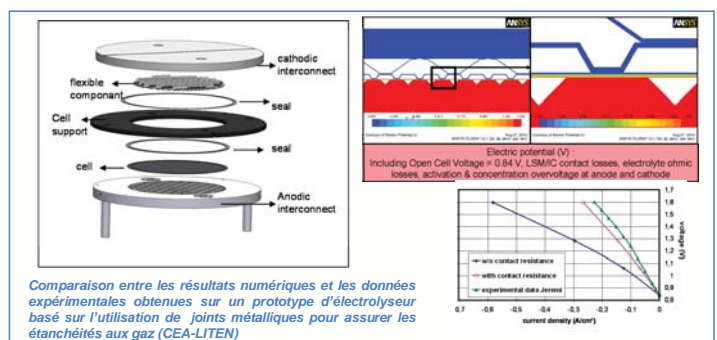
- les performances : les **cinétiques électrochimiques** et les **chutes ohmiques**,
- la fiabilité des composants, notamment la **tenue mécanique des électrodes**.



2) Le développement d'une plateforme de **simulation multi physique** à partir de solveurs robustes (Ansys® et Fluent®)



3) La démonstration des capacités de cet outil de simulation sur un cas réel d'architecture d'EHT



Conclusions et Perspectives

La plateforme de simulation est opérationnelle, ses capacités sont supérieures à l'état de l'art ⇒ projet ANR Aphrodite

De nouvelles méthodologies de caractérisation des électrodes sont établies ⇒ ANR Optima-SOFC, Oppidum

- 6 articles acceptés dans des revues à comité de lecture
- 18 communications à des conférences internationales

CONTACT :

gerard.delette@cea.fr

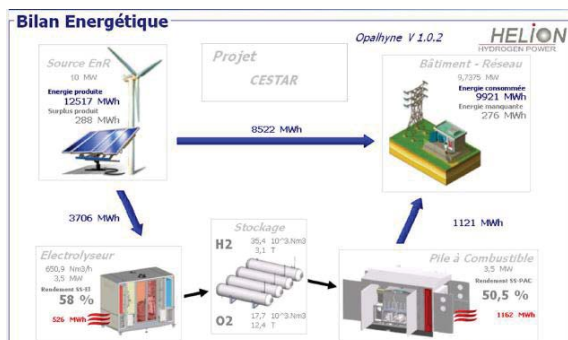


Coordinateur CEA/LITEN

Partenaires CNRS/LSPM, GDF SUEZ, HELION, CEA/DEN

Contexte et Objectifs

Afin de pallier la nature intermittente et aléatoire des énergies renouvelables, le projet CESTAR propose d'étudier la solution du stockage tampon d'hydrogène pressurisé. Il s'intéresse au système électrolyseur / stockage tampon en hydrogène sous pression dans des réservoirs de taille importante, élaborés, pour des questions de coûts, à partir de tronçons de canalisation. Le projet CESTAR vise à étudier plus précisément les contraintes qu'entraîne un tel couplage tant sur le fonctionnement de l'électrolyseur que sur la tenue du réservoir tampon associé.

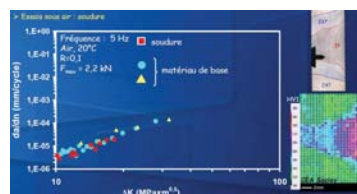


L'aptitude des canalisations de stockage tampon à supporter des variations de pression interne de fortes amplitudes est évaluée par la mise en œuvre de moyens expérimentaux en milieu hydrogène gazeux. Des essais mécaniques sont réalisés sur éprouvettes de laboratoires prélevées dans le métal de base ou dans la soudure. Les premiers résultats montrent :

- Une forte chute de la ténacité sous hydrogène pour des éprouvettes CT ou SENT.
- Une propagation de fissure en fatigue similaire sous air pour le métal de base et la soudure.

Des simulations par éléments finis, tenant compte des contraintes résiduelles de soudage, et couplées à une approche à deux paramètres, étudient la transférabilité des résultats expérimentaux.

En parallèle, un outil expérimental permettant de tester le comportement d'un tronçon de canalisation sous pression interne d'hydrogène est en cours de validation.



Méthodologie et Résultats

Un scénario crédible en termes de profil de demande d'énergie, de quantité d'hydrogène stocké et de puissance de l'électrolyseur a été identifié et repose sur un engagement de production. Son dimensionnement a été réalisé par différents modèles, ce qui a permis d'identifier les paramètres prépondérants suivants :

- Pression min et max de stockage
- Seuil de démarrage électrolyseur
- Temps de réponse électrolyseur en régime variable
- Taux de satisfaction client

Conclusions et Perspectives

Les résultats obtenus permettront de préconiser les plages de fonctionnement du système et le dimensionnement des stockages tampons associés.

Le projet se terminera par la fabrication d'un prototype de dimension réduite. Il permettra de tester le fonctionnement du système électrolyseur / stockage tampon, et d'analyser les conséquences du cyclage en pression sur les propriétés et le fonctionnement de l'électrolyseur.

CONTACT :

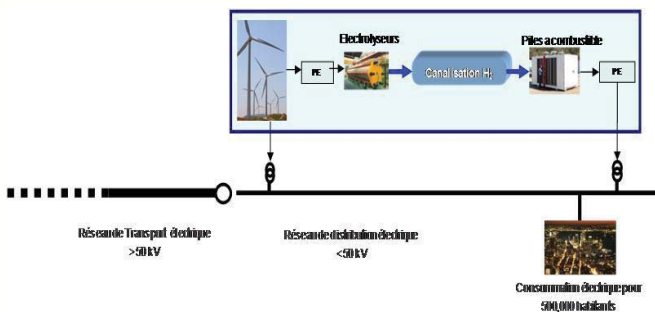
laurent.briottet@cea.fr



Coordinateur : GDF SUEZ
Partenaires : CEA, HELION, INERIS

Contexte et Objectifs

Evaluer la viabilité technico-économique, réglementaire et sécuritaire d'une chaîne intégrant un couplage Eolien-Stockage hydrogène dans une canalisation pour réguler le réseau électrique alimentant une population de 500.000 habitants.



La chaîne est constituée de :

- Parcs éoliens
- Electrolyseurs
- Canalisation hydrogène
- Piles à combustibles

Conclusions et Perspectives

- ❖ La chaîne EnR-H2 de l'étude CYRANO-1 n'est pas viable pour alimenter en fourniture électrique 500.000 habitants.
- ❖ Une chaîne isolée **nécessite toute l'infrastructure éolienne installée en France en 2011 (5.6 GW) et la dimension du réseau transport gaz national (30.000 km) pour alimenter en électricité à chaque heure sans défaillance pendant 9 ans une population de 500.000 habitants (<1% population nationale 2010);**
- ❖ La chaîne **est viable pour l'alimentation de 50.000 habitants** (moins de 200 km de canalisation et plusieurs dizaines de MW éoliens) en **complément de manière continue sur l'année d'une fourniture électrique de base existante.**

LIMITE DES MODELISATIONS DE L'ETUDE:

pas de prise en compte de la **dynamique en temps réel** des composants de la chaîne

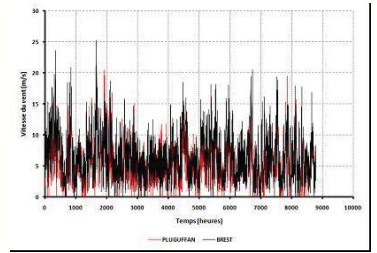
PROPOSITIONS DE SUITE A DONNER:

- ❖ Valider les simulations par **l'expérimentation** sur des démonstrateurs;
- ❖ Etudes de modèles d'affaire intégrant **différents opérateurs sur la chaîne;**
- ❖ Lever le **verrou réglementaire sur la production hydrogène** et assouplir la réglementation sur l'ensemble de la chaîne.

Méthodologie et Résultats



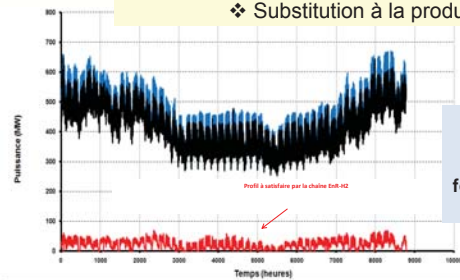
Choix de la région ouest Bretagne (Finistère) pour l'exercice



Profils horaires de vent à 80 mètres de hauteur sur les aéroports de Brest et Quimper

Scénarios étudiés :

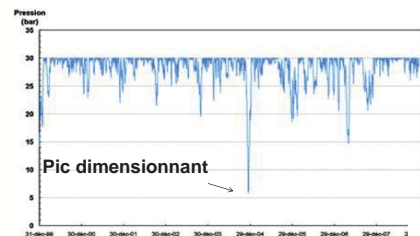
- ❖ Chaîne isolée;
- ❖ Complément à une fourniture électrique de base toute l'année;
- ❖ Ecrêtage des pointes d'hiver;
- ❖ Substitution à la production carbonée;



Exemple scénario : Substitution au profil électrique carboné qui vient en complément à la fourniture de base pour alimenter 500.000 habitants

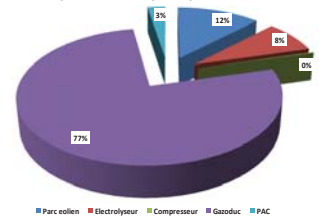
Deux stratégies d'optimisation :

- Minimisation de la capacité de stockage hydrogène;
 - Maximisation de la valorisation de la production éolienne
- Etudes de sensibilité** : aux paramètres techniques et économiques.
Aspects réglementaires et analyse des risques



En diminuant le **taux de satisfaction de quelques %**, la dimension et le coût de la chaîne décroît significativement

Répartition des coûts par composant de la filière



Les coûts de production d'électricité sont très élevés dans une fourchette de [1000 €/MWh, 4000€/MWh]. **C'est le coût de la canalisation (CAPEX+OPEX) qui est dominant**

CONTACT :

remi.batisse@gdfsuez.com





CEA
AIR LIQUIDE, AREVA HELION, INERIS,
IRPHE, PSA PEUGEOT CITROËN

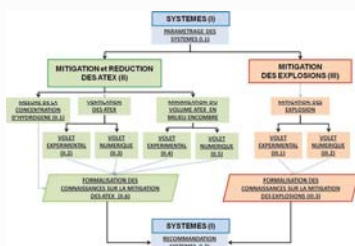
Contexte et Objectifs

DIMITRHY constitue une poursuite à l'effort engagé depuis une quinzaine d'années sur l'axe transversal à la filière hydrogène vecteur d'énergie qu'est la **SÉCURITÉ**.

Les objectifs sont :

► d'établir des données de référence sur les moyens de réduire le risque et les conséquences d'une fuite d'hydrogène par la mitigation des atmosphères explosives (ATEX) et la mitigation des explosions, pour les applications des systèmes pile à combustible en vue d'un déploiement dans un domaine moins industriel et visant des applications grand public,

► d'établir des recommandations de conception, d'installation et d'utilisation des systèmes PAC stationnaires et mobiles sous la forme d'un guide de bonnes pratiques.



Méthodologie

Le projet DIMITRHY s'appuie sur les approches complémentaires, expérimentales et numériques, ainsi que sur l'expérience de l'ensemble de partenaires sur cette thématique.

Programme de travail

► Une articulation autour de 3 tâches techniques :

► la mitigation d'une atmosphère explosive (réduire le risque potentiel d'explosion) par ventilation forcée, naturelle et par adaptation géométrique des enveloppes système, par la minimisation du volume d'ATEX en milieu encombré pour des pressions allant jusqu'à 700 bars étudiée phénoménologiquement sur la base d'expériences sur les jets à densité variable (5 à 150 bars),

► la mitigation des explosions (réduire les effets) en apportant des améliorations sur la compréhension des principaux mécanismes de propagation de la flamme en tenant compte des spécificités de l'atmosphère explosive générée et de son confinement. Apporter des données pour les règles de dimensionnement des événements qui ne sont pas adaptées à l'hydrogène,

► l'approche système constituera la tâche enveloppe du projet. En point d'entrée, elle décrira les systèmes que ceux-ci soient stationnaires (AIR LIQUIDE & AREVA HELION) ou mobiles (PSA PEUGEOT CITROËN, automobile, AIR LIQUIDE, petits véhicules spéciaux) afin d'en définir les principaux paramètres, les scénarii de rejets et leur environnement pour établir une démarche générique dans le cadre des tâches expérimentales sur la mitigation des ATEX et la mitigation des explosions.

Projet

BUDGET : Budget total de 2 078 510€, aide ANR 1 034 957€
DURÉE : 41 mois de février 2009 à juin 2012

Quelques faits marquants

MITIGATION DES ATEX

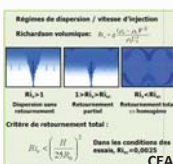
II.1 (INERIS)

► Établissement état de l'art sur les technologies de détection de l'hydrogène incluant les nouvelles technologies et confrontation aux besoins des industriels de DIMITRHY
► Caractérisation des mini-catharomètres utilisés par le CEA et développés par Xensor Integration bv (NL), réalisation d'essais normatifs, étude sur l'évaluation en sécurité intrinsèque des capteurs pilotée par l'INERIS pour un usage en milieu ATEX
► Établissement de recommandations



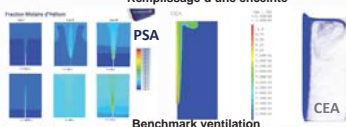
II.2 (CEA)

► Construction et instrumentation de deux maquettes génériques représentatives de systèmes PAC (Enveloppe + PAC ou conteneur avec plusieurs piles + équipements connexes) PAC (base la description des systèmes industriels de la tâche I.1)
► Instrumentation principalement par des techniques de visualisation BOS et par mesure de concentration par catharométrie
► Réalisation et analyse d'essais ("hélium simulé l'hydrogène") sur :
► le remplissage d'un volume libre et « fermé » (sans pressurisation) (1m³),
► la ventilation naturelle avec rejet dans un volume libre (1m³) muni d'un événement ou deux événements de géométrie variable
► la ventilation naturelle ou forcée pour un plus grand volume (2m³) libre ou encombré intérieurement.
► Analyse à partir de différents critères proposés dans la littérature et évaluation de leur pertinence sur ces applications



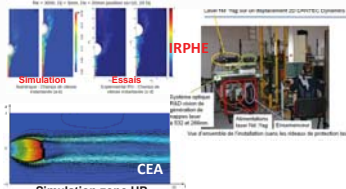
II.3 (CEA + AL, INERIS, PSA)

► Réalisation d'un benchmark basé sur la campagne d'essais du II.2, avec deux approches, en aveugle et en ouvert, de différentes configurations
► Analyse des modèles et de la prise en compte des phénomènes par les codes CFD/LP, évaluation des écarts et recommandation sur l'utilisation d'outils numériques pour la prédiction



II.4+5 (IRPHE + CEA/II.5)

► Construction et instrumentation (PIV, LIF, BOS) d'un dispositif d'étude des jets haute pression jusqu'à 150bars
► Réalisation et analyse d'essais pour des jets libres et impactants d'air ou d'hélium*, simulation par méthode de type Lattice-Boltzmann
► Modélisation des jets haute pression avec CAST3M par le CEA



MITIGATION DES EXPLOSIONS

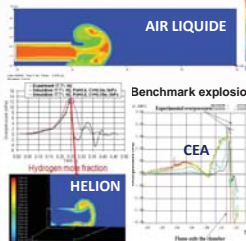
III.1 (INERIS)

► Construction et instrumentation d'une maquette de 4 m³, munie d'un événement et d'obstacles dans son volume interne.
► Instrumentation avec de la vidéo rapide, des mesures de pression interne, des mesures de surpression aérienne externe, une sonde à oxygène... avec point d'inflammation contrôlée
► Réalisation d'une campagne d'essais allant jusqu'à des concentrations de 21% vol. d'H₂
► Analyse phénoménologique



III.2/explosion (AIR LIQUIDE + CEA, HELION, INERIS)

► Réalisation d'un benchmark sur des données de la littérature, permettant de faire une première évaluation de la phénoménologie et de sa prise en compte par les codes LP et CFD
► Réalisation de l'analyse des données expérimentales avec le CEA et l'INERIS des essais de III.1
► Réalisation de simulations des essais explosion mitigés par événement de III.1



III.2/purges (PSA+INERIS)

► Analyse de l'inflammation des purges, sous la forme d'une étude analytique menée par l'INERIS de différentes configurations expérimentales décrites par PSA

Conclusions et Perspectives

SYSTEMES

Le projet DIMITRHY va s'achever courant 2012 (juin). La tâche enveloppe applicative est la tâche « **SYSTÈMES** ». Le point d'entrée du projet concernait le « **paramétrage systèmes** » (I.1/HELION + AL et PSA) permettant d'exprimer les besoins industriels. La contribution finale du projet sera l'établissement de « **recommandations systèmes** » (I.2/ PSA + AL, CEA, HELION, INERIS, IRPHE). Il s'agit de formaliser pour chaque application visée des recommandations concernant la mitigation des ATEX et des explosions, comprenant également des préconisations en matière de géométrie des structures, des événements, sous la forme de guide de bonnes pratiques pour les systèmes stationnaires et d'un autre guide de bonnes pratiques pour les systèmes mobiles. Les tâches sur la mitigation des ATEX et des explosions formaliseront les connaissances acquises tant sur le plan bibliographique, expérimental et en simulation point d'entrée pour la tâche finale.

CEA Le Ripault

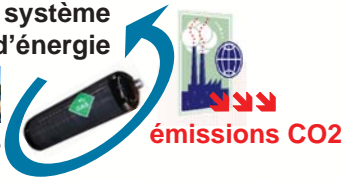
Air Liquide – Raigi – Arts et Métiers ParisTech – Mines Paris ParisTech

Contexte et Objectifs

Introduction H_2 dans le système de production d'énergie



Véhicules 150 stations



émissions CO2

démonstration

Problématique

Réservoirs réalisés selon des méthodes empiriques

- ↳ la superposition de plusieurs coefficients de sécurité
- ↳ pas de consensus sur les procédures de qualification
- ↳ aucune connaissance relative à l'endommagement

Objectifs

- Etat de l'art durabilité des matériaux utilisés dans les réservoirs CGH2
- Développer un socle de connaissances sur les mécanismes d'endommagement et limitations de ces matériaux
- Rendre ces données exploitables dans les phases de conception/dimensionnement des futurs objets
- Valider les nouvelles connaissances sur réservoir échelle 1

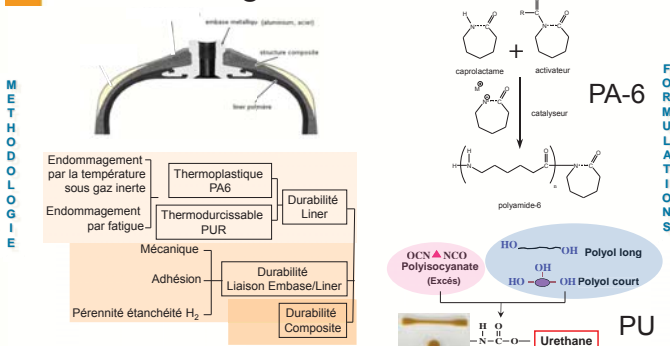
Sécurité ↗



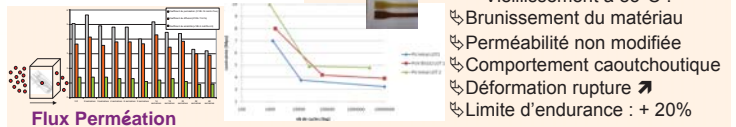
Coûts ↘

Identification des sollicitations critiques
Développement d'outils de conception
Etablissement de recommandations

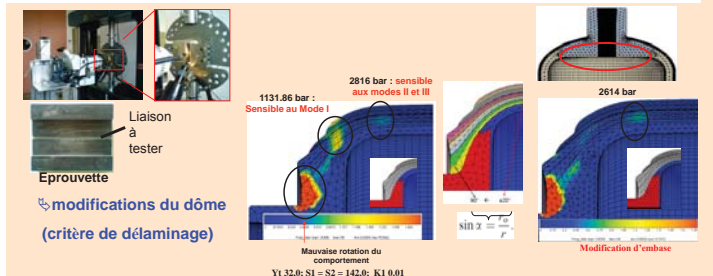
Méthodologie et Résultats



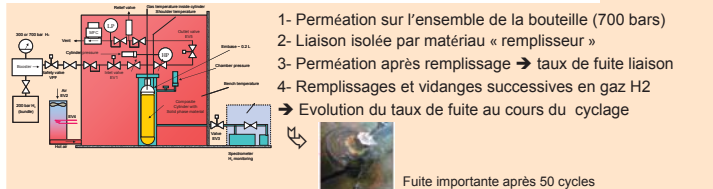
Durabilité du Liner PU



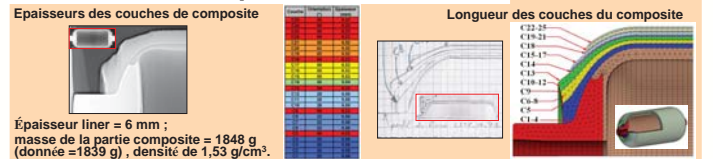
Durabilité Liaison Embase/Liner : Essai ARCAN-Mines



Durabilité Liaison Embase/Liner : Etanchéité



Durabilité du Composite : Modélisation



Conclusions et Perspectives

Validation des résultats obtenus sur échantillons

* Fabrication de 4 réservoirs 2L PU non optimisés *
(rotomoulage réactif – enroulement filamentaire)

- Timbrage hydraulique à 1050 bars ☑
- Rupture hydraulique à 1831 bars (accord avec calcul) ☑
- Cyclage hydraulique → Fuite à 771 cycles ☞
- Perméabilité H₂ liaison E/L → Fuite à 50 cycles ☞
- Fluage en température (en cours)

Perspectives

Modèles développés + recommandations éditées
↳ Fabrication de 4 réservoirs 2L de validation optimisés

CONTACT :

fabien.nony@cea.fr



Coordinateur : PSA PEUGEOT CITROËN

Partenaires : AIR LIQUIDE, CEA, Arts et Métiers Paritech, INERIS, UFC-MAHYTEC, SOFICAR

Contexte et Objectifs

Les objectifs de ce projet sont d'adresser les principaux points durs du stockage comprimé de l'hydrogène pour l'application automobile : le coût, l'encombrement et l'acceptabilité client/sociale. La bouteille cible présentera l'originalité d'être **un réservoir thermoplastique mono polymère à paroi unique avec renfort carbone**.

Les livrables de ce projet sont :

- le dimensionnement et la **réalisation d'une bouteille d'hydrogène comprimé** présentant une capacité de stockage accrue à iso encombrement et iso coût,
- **l'étude du comportement incendie des bouteilles et le développement de protections incendie** : fusible thermique et couche protectrice,
- Le dimensionnement et la réalisation de **prototypes de réservoirs conformables**.

Méthodologie et Résultats

HYPE a conduit au développement de réservoirs de type IV à matrice thermoplastique constitués d'un liner obtenu par rotomoulage réactif et totalement bobinés par du ruban de fibre de carbone pré-imprégné; la dépose étant assurée par une tête IR développée dans le cadre du projet. Ce réservoir constitue **une première dans la réalisation de réservoir haute pression à matrice thermoplastique**. Des moyens d'essais ont été mis au point pour les qualifications des réservoirs développés dans le projet.

Le projet a également travaillé à **l'amélioration de la sécurité** des réservoirs d'hydrogène haute pression au travers du développement **d'une protection thermique et d'un dispositif original de décharge de la pression activé thermiquement**. Des essais feu ont permis la validation de ces dispositifs de sécurité et une meilleure compréhension du comportement des réservoirs.

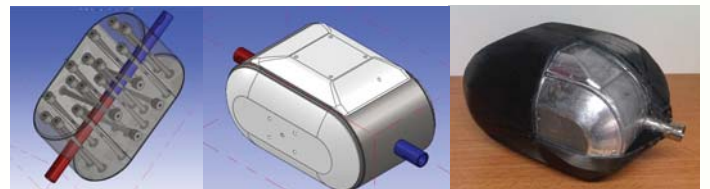
La mise en place **de séances de créativité** a permis d'aboutir au design et à la fabrication de **concepts de réservoirs conformables innovants** laissant entrevoir des perspectives intéressantes pour une intégration automobile.



Réservoir HYPE 37L seul et avec sa protection thermique



Essais feu pour qualification réservoir & protection thermique



Réservoir conformable HYPE à liner métallique

Conclusions et Perspectives

HYPE a permis de montrer la **faisabilité de la fabrication d'un réservoir haute pression à matrice thermoplastique à renfort carbone**, nécessitant toutefois des optimisations afin de répondre aux objectifs de production industrielle (temps de cycle, coût).

Les travaux menés sur la sécurité permettront une **meilleure acceptation** par le client du stockage d'hydrogène haute pression.

Les premiers **réservoirs conformables réalisés** dans HYPE permettent d'entrevoir des pistes intéressantes pour l'automobile engendrant moins de contraintes qu'un réservoir classique cylindrique.

CONTACT :

Christian MAUGY
christian.maugy2@mpsa.com
Keith KREMER-KNOBLOCH
keith.kremerknoloch@mpsa.com

Coordinateur : CEA

Partenaires : Armines, Institut P', SYMME

Contexte et Objectifs

Dans le cadre de l'**hydrogène** et des piles à combustibles, l'**objectif** est de **qualifier** les **codes** de calcul et les modèles permettant de dimensionner les **réservoirs** en **composites** pour le stockage **haute pression** (700 bar de pression de service).

Enjeux : Sur la base de codes qualifiés, des outils d'**optimisation** sont mis au point et utilisés pour calculer la structure optimale d'un réservoir permettant d'**assurer** un niveau de **sécurité robuste** mais juste suffisant pour éviter tout surdimensionnement et **minimiser** les **coûts** de développement et de fabrication du réservoir (particulièrement induit par la masse de fibre de carbone utilisée).

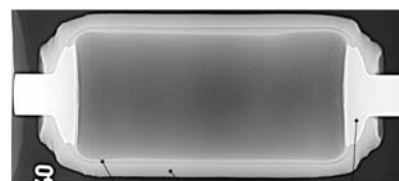
Méthodologie et Résultats

La **méthodologie** de qualification repose sur des **comparaisons** entre les résultats de **calcul** et les résultats d'**expériences**.

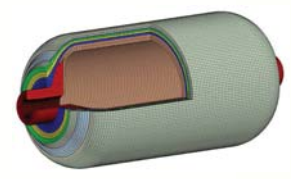
Deux types d'expériences sont étudiés :

- à un niveau analytique, sur des éprouvettes ou des semi-structures,
- à un niveau système, sur des réservoirs pour des essais d'**éclatement à 1800 bar**, des essais de **cyclage (15000 cycles)** entre 20 et 875 bar), sur des essais **thermomécaniques** (-40° C, +15° C et +85° C).

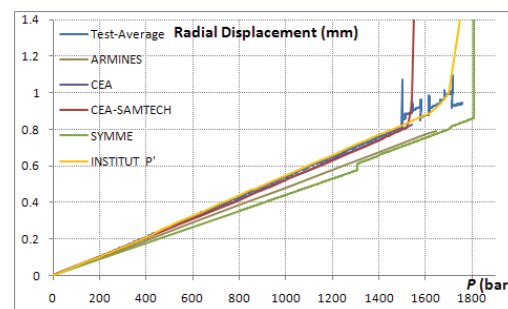
Les calculs sont menés par chaque partenaire en trois phases (double aveugle, simple aveugle et avec connaissance des résultats). Des inter-comparaisons ont été effectuées pour la simulation du test d'éclatement aux trois températures. Selon les modèles, la pression d'éclatement à 15° C est calculée entre 1550 et 1800 bar. Les écarts de calcul de la pression d'éclatement entre +15° C et +85° C sont faibles. La pression d'éclatement calculée à -40° C est environ 400 bar au dessus de la pression d'éclatement à 15° C. Les premiers calculs d'**optimisation** permettent de **réduire** la **masse composite de 20%**.



Radiographie d'un réservoir



Modèle EF



Gonflement radial en fonction de la pression : comparaison expérience calcul



Réservoir éclaté

Conclusions et Perspectives

A mi-parcours, l'avancement du projet est conforme au planning initial. Une fabrication très reproductible de réservoirs a été mise au point (± 15 g sur 1750 g de composite). Les modèles d'endommagements du composite permettent d'estimer le comportement sain ou non sain du réservoir durant un calcul d'éclatement. Les premiers travaux d'optimisation semi-automatique de la structure du réservoir conduisent à une estimation d'un gain de 20% sur la masse du composite du réservoir. Les premiers calculs probabilistes tenant compte des dispersions de propriétés des matériaux à l'endommagement vont permettre d'évaluer les incertitudes sur les résultats. Il reste à finaliser des fabrications de réservoirs (reste 12/31) et de structures simples ainsi que les essais associés. En fin de projet, des outils qualifiés avec des méthodologies associées permettront d'optimiser le composite des réservoirs haute pression.

CONTACT :

stephane.villalonga@cea.fr
maxime.bertin@cea.fr



energie atomique • énergies alternatives



Coordinateur: Michel Latroche, ICMPE, Thiais

Partenaires: F. Cuevas, M. Latroche, C. Zlotea (ICMPE Thiais);
P. Llewellyn, D. Phanon (LCP Marseille); J. Los, R. Pellenq (CINaM
Marseille); P. Dibandjo, R. Gadiou, C. Vix-Guterl (IS2M Mulhouse); T.
Loiseau, C. Serre, P. Horcajada, T. Devic (Institut Lavoisier Versailles)

Contexte et Objectifs

Le stockage de l'hydrogène est l'un des verrous majeurs à l'utilisation de ce gaz comme vecteur énergétique dans des applications embarquées. Deux classes de matériaux sont actuellement étudiées pour le stockage de l'hydrogène: les hydrures métalliques et complexes et les matériaux poreux, mais chacune présente des désavantages (cinétique lente et/ou thermodynamique défavorable).

Le projet MATHYSSE se propose de combiner ces deux types de matériaux et de développer de nouveaux hybrides obtenus par dépôt d'espèces métalliques dans les cavités de matériaux nanoporeux. L'objectif est de tirer profit des propriétés d'**adsorption** de la structure poreuse et des propriétés d'**absorption** des espèces métalliques.

Méthodologie et Résultats

L'originalité du projet consiste dans la synthèse *in situ* de nanoparticules métalliques (Pd, Ni, Mg ou alliages Pd-Ni, Mg-Ni) directement dans les pores du matériau hôte (répliques de carbone à haute surface spécifique ou matériaux de type MIL) par la réduction de sels métalliques ou la décomposition de précurseurs organométalliques. Ces hybrides de type métal@hôte poreux sont ensuite caractérisés afin de déterminer leurs propriétés physico-chimiques (composition chimique, structure, nanostructure, texture) et de sorption de l'hydrogène. Afin de mieux comprendre ces matériaux, des simulations ont été effectuées pour modéliser les interactions entre les surfaces des matériaux poreux et les nanoparticules métalliques.

Les nanoparticules de Pd sont uniformément distribuées dans les mésopores du MIL100(Al), comme le montre l'image MET de l'hybride Pd@MIL100(Al) (Fig.1). La taille moyenne des nanoparticules de Pd est d'environ 1.8 nm.

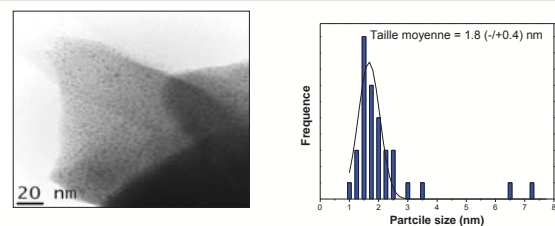


Figure 1. Image MET de l'hybride Pd@MIL100(Al) et distribution de taille des nanoparticules de Pd.

Les hybrides Pd@RC (Répliques Carbonées contenant différents taux de Pd) ont montré des capacités de stockage d'hydrogène importantes à 77 K (Fig. 2). Ces capacités suivent une dépendance quasi linéaire avec le volume microporeux.

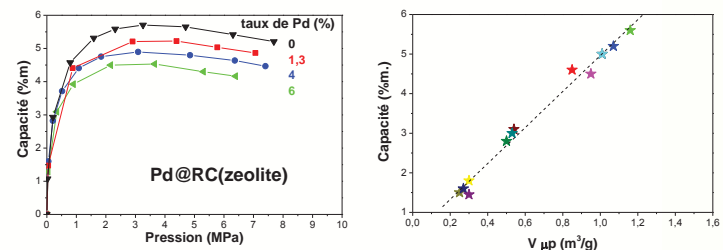


Figure 2. Isothermes de sorption d'hydrogène à 77 K des hybrides Pd@RC (gauche) et variation de la capacité avec le volume microporeux (droite).

Nous avons également étudié les hybrides MgH₂@RC qui possèdent des cinétiques de désorption plus rapides que le MgH₂ massif.

Conclusions et Perspectives

Des matériaux hybrides métal@hôte poreux ont été élaborés et étudiés pour le stockage de l'hydrogène. Les hybrides contenant du Mg présentent des cinétiques de sorption d'hydrogène plus rapides que le Mg massif. Les hybrides Pd@RC montrent des capacités de stockage à 77 K significatives.

Ce projet ouvre la voie à l'étude d'autres hybrides tels que les nano-alliages insérés dans des hôtes poreux pour le stockage et la conversion de l'hydrogène.

CONTACT :

michel.latroche@icmpe.cnrs.fr



METALICA

Cartouches polymère à base d'hydrures métalliques bas coût pour piles à combustible portables

ANR-PANH-2008

Coordinateur : CEA

Partenaires : CMTR-ICMPE, Société BIC

Contexte et Objectifs

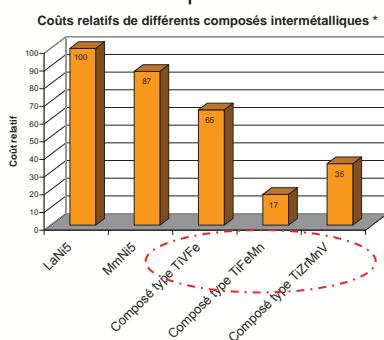
Le projet METALICA vise à développer un prototype de cartouche polymère à base d'hydrures métalliques bas coût destinée à alimenter une pile à combustible miniature.

L'innovation du projet repose sur :

- l'identification et la synthèse d'hydrures métalliques bas coûts ,
- l'adaptation des propriétés thermodynamiques des hydrures avec les contraintes d'utilisation d'un objet portable grand public,
- La mise en forme de ces hydrures dans un polymère afin de contrôler leur expansion volumique lors des cycles d'absorption/désorption d'hydrogène,
- La conception et la réalisation d'une cartouche polymère répondant aux exigences de sécurité.

Méthodologie et Résultats

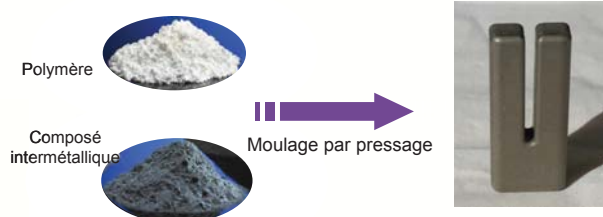
Synthèse des composés intermétalliques



□ 3 familles de composés ont été étudiées : les solutions solides de type **Ti,V,Fe** ainsi que les intermétalliques **AB** de type **TiFeMn** et **AB₂** de type **Ti,Zr(VMn)₂**

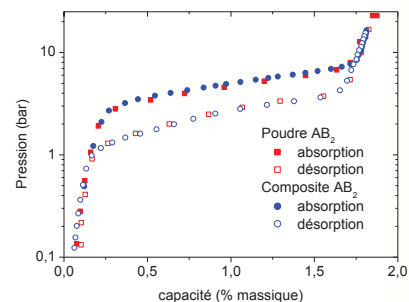
- Synthèse à l'échelle du Laboratoire (10 - 50g)
- Détermination et optimisation des propriétés thermodynamiques en ajustant la composition
- Synthèse à l'échelle de 2 Kg

Mise en oeuvre des composés intermétalliques sous forme de composite



Caractérisations des propriétés des matériaux

Courbes thermodynamiques d'absorption / désorption d'H₂ de la poudre et du composite à 25 °C



Les matériaux synthésés au laboratoire à l'échelle de 10 ou 50g, ceux élaborés à l'échelle de 2 Kg et les composites présentent des performances comparables à la fois en terme de propriétés thermodynamiques et de cinétiques. Les capacités réversibles des hydrures sont comprises entre 1.56 (AB) et 1.67wt.% (TiVFe) à température ambiante.

Après 100 cycles d'absorption / désorption, le composite conserve parfaitement son intégrité mécanique

Intégration du composite dans une cartouche polymère

Cartouche polymère contenant le composite

volume 10 cm³
Capacité en H₂ 10l



Conclusions et Perspectives

□ Les matériaux synthésés au cours du projet répondent au cahier des charges d'une application portable

□ L'approche « composite » permet de contrôler l'expansion volumique (environ 10%) de l'hydrures au cours des cycles d'absorption et désorption d'hydrogène.

- Des travaux d'optimisation sont encore nécessaires :
- Transposition des synthèses à l'échelle industrielle, notamment pour appréhender l'influence de l'impureté des précurseurs sur les performances des hydrures,
 - Packaging et connectique,
 - Test d'environnement et d'usage.

CONTACT :

philippe.capron@cea.fr

MODERNHY-T

Modèle et Outil pour le Dimensionnement et l'Evaluation de Réservoirs iNnovants à HYdrures pour les Transports

ANR PANH 08



CEA/LITEN (coordinateur)
PSA
SNCF

INPG-L3S
CNRS Institut Néel
McPHY Energy

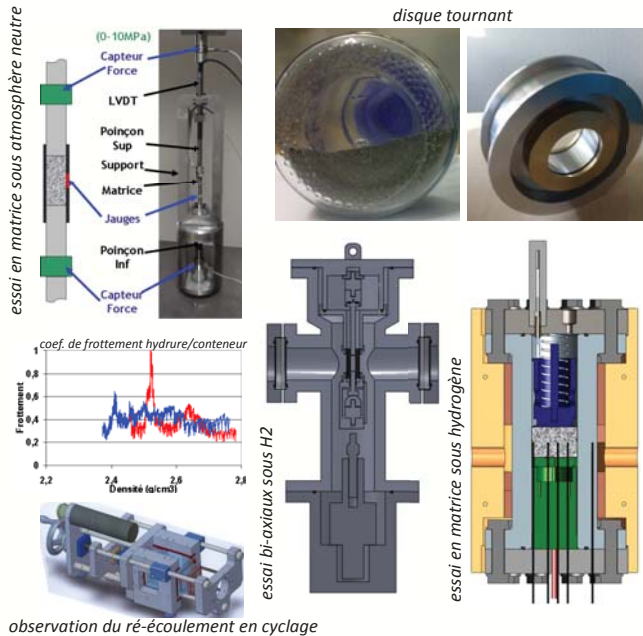


Contexte et Objectifs

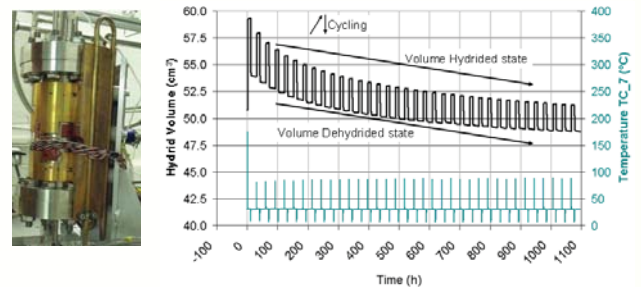
Ce projet s'inscrit dans la thématique de l'hydrogène comme vecteur énergétique sans CO2 et plus particulièrement celle de son stockage par le développement de réservoirs d'hydrogène pour applications embarquées. Il focalise plus précisément encore sur le développement de réservoirs d'hydrogène à base d'hydrures, en particulier ceux couplant l'hydrure à une pression d'hydrogène "moyenne" (de l'ordre de 100 à 200 bars). Cette pression permet d'assurer un tampon pour améliorer la disponibilité d'hydrogène. Dans ce genre de réservoir, pour un matériau donné, l'efficacité découle directement de la gestion de la thermique. L'idée nouvelle proposée dans ce projet est de gérer correctement le matériau hydrure introduit dans l'échangeur thermique à l'aide de la mécanique des milieux granulaires.

Méthodologie et Résultats

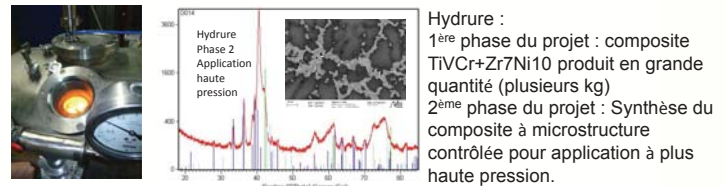
Ce projet implique une caractérisation thermo-mécanique du comportement d'un granulaire hydrure dans l'application stockage de l'hydrogène hybride pression/hydrure. Plusieurs manipes ont été développées pour cela.



Le comportement de l'hydrure en cours de cyclage d'absorption/désorption est caractérisé, en particulier la "respiration" de l'hydrure, phénomène de gonflement, dégonflement lors des phases d'absorption et de désorption.

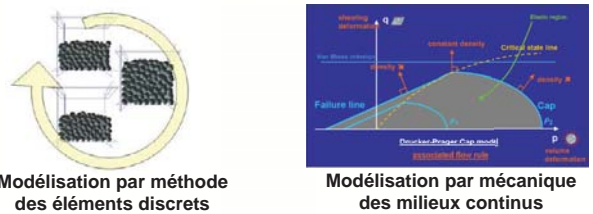


Les matériaux d'application de ce projet sont formulés autour de la composition TiVCr. Ce type de matériau à structure BCC a en effet montré de manière mûre des résultats de capacité massique supérieures à 2,2g_{H2}/kg_{matériau} de manière stable.



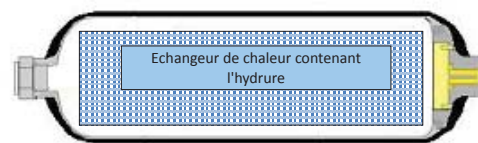
Hydrure :
1^{ère} phase du projet : composite TiVCr+Zr7Ni10 produit en grande quantité (plusieurs kg)
2^{ème} phase du projet : Synthèse du composite à microstructure contrôlée pour application à plus haute pression.

Le but ultime est d'obtenir des modèles prédictifs du comportement thermo-mécanique de l'hydrure dans son conteneur, en étant par exemple capable de prévoir les forces exercées sur la parois du conteneur quelque soit la forme de ce conteneur.



Conclusions et Perspectives

Le projet va s'achever en 2012 par la réalisation d'un petit démonstrateur intégrant les avancées sur les règles de conception d'un réservoir hydrure faites grâce à l'approche mécanique des milieux granulaires



CONTACT :
Olivier Gillia
CEA/Grenoble
DRT/LITEN/DTBH/LTH
olivier.gillia@cea.fr



Coordinateur: INERIS

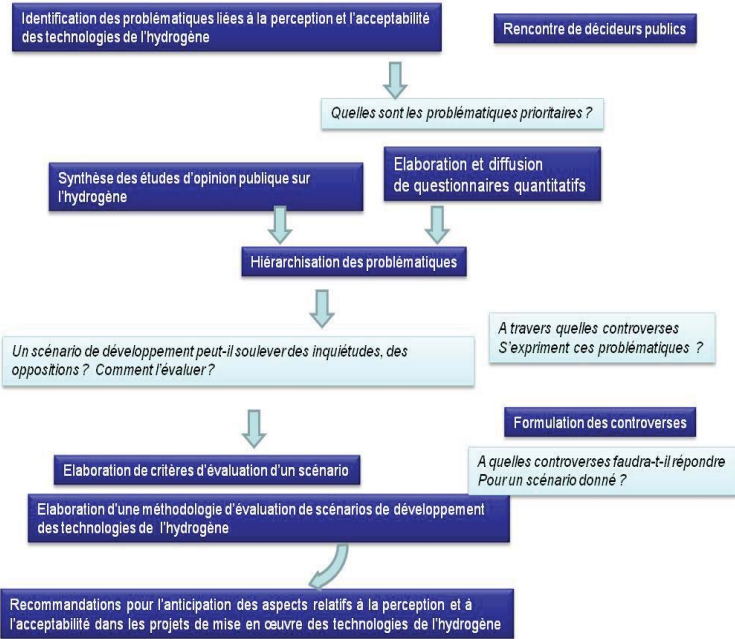
Partenaires: AFH2, ALPHEA Hydrogène, I-Tésé (CEA), LAMSADE et M-LAB et (Univ. Dauphine), Cohesium Marketing Solutions

Objectifs & Méthodologie

Le projet AIDHY repose sur les objectifs suivants:

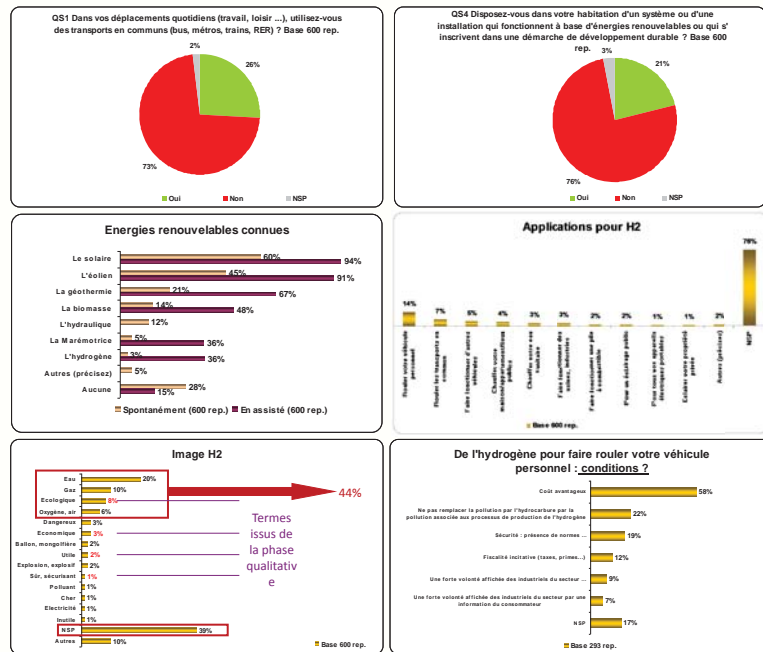
- Comprendre les **facteurs de l'acceptabilité sociale** des technologies 'hydrogène vecteur d'énergie' (H₂VE)
- Proposer des outils pour **intégrer ces facteurs dans les scénarios** de développement-pénétration de H₂VE

Ci-dessous, le logigramme de déroulement du projet:



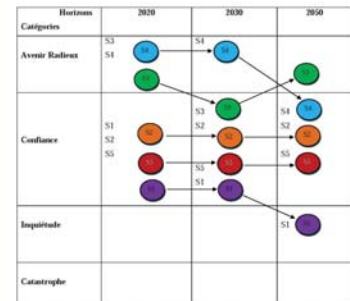
Etude quantitative: « Perception et acceptation des technologies H₂VE »

- Panel **représentatif** de la société française.
- Plus de 400 **réponses** qualifiées aux scénarios proposés.



Conclusion: l'aide à la décision

Analyse multi-critères de l'acceptabilité des « scénarios H₂VE ». Utilité pour la prospective du déploiement industriel. Observation : un même scénario bénéficie d'une **acceptabilité sociale variable** à différents horizons temporels, en fonction notamment de l'incertitude et des impacts potentiels qui le caractérisent.



Rappel sur la notation des scénarios:

- Scénario Baseline: S1
- Scénario Substrat H₂: S2
- Scénario Challenge H₂: S3
- Scénario Pénurie H₂ France: S4
- Scénario Optimiste H₂ France: S5

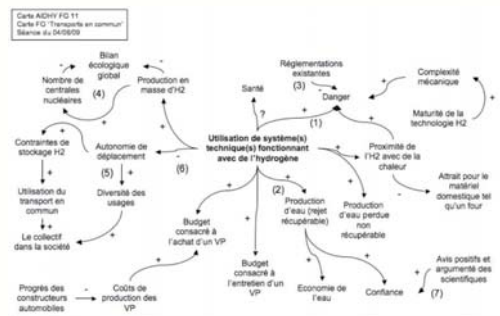
Groupes d'acteurs et arbre des valeurs

Premier résultat

Focus groups

thématiques (« dimensions » de H₂VE) et spécifiques à différents groupes d'acteurs.

Livrables : cartes mentales et arbre des valeurs.



CONTACT:

Bruno DEBRAY
Délégué Scientifique
Direction des Risques Accidentels
INERIS
bruno.debray@ineris.fr

