



CentraleSupélec

# Développement d'une procédure à haut débit pour la recherche de matériaux pour les cellules céramiques à conduction protonique

*Giulio Cordaro<sup>1</sup>, Juan de Dios Sirvent<sup>2</sup>, Dominique Thiaudière<sup>3</sup>, Omar Rahmouni<sup>1, 4</sup>, Federico Baiutti<sup>2</sup>, Alex Morata<sup>2</sup>, Albert Tarancón<sup>2</sup>, Guilhem Dezanneau<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Laboratoire SPMS, 91190, Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>Department of Advanced Materials for Energy Applications, Catalonia Institute for Energy Research (IREC) Jardins de les Dones de Negre 1, Sant Adrià del Besòs Barcelona 08930, Spain

<sup>3</sup>Synchrotron Soleil, Gif-Sur-Yvette 91192, France

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

université  
PARIS-SACLAY

**S**tructures  
**P**roperties  
**M**odeling of  
**S**olids

**IREC<sup>R</sup>**

Shaping Energy for a Sustainable Future

**SOLEIL**  
SYNCHROTRON

**UCCS**  
UNITÉ DE CATALYSE  
ET CHIMIE DU SOLIDE



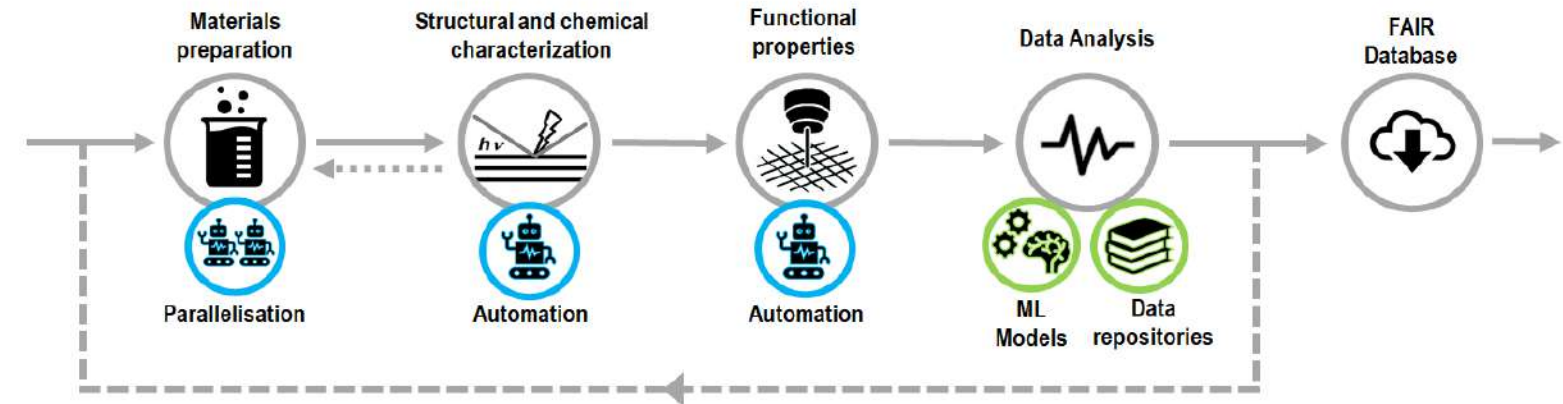
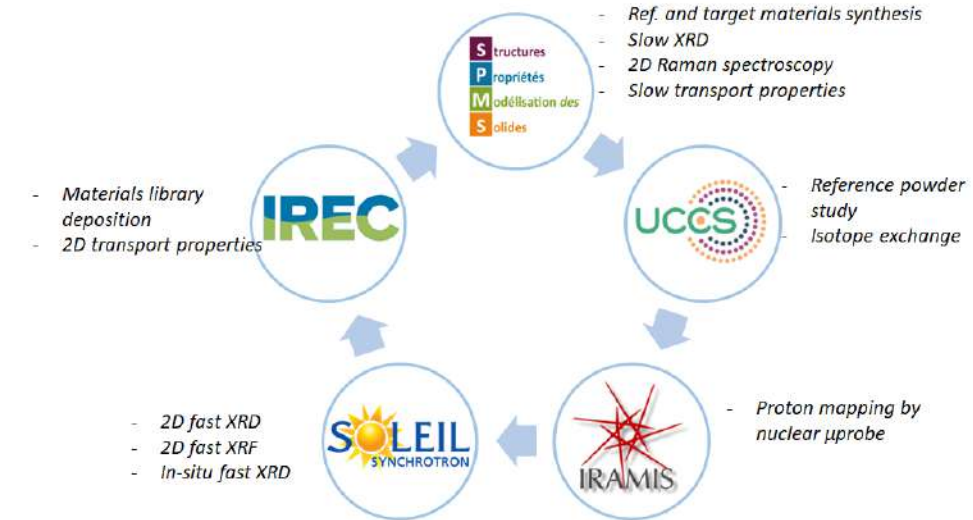
CentraleSupélec

# Projet AUTOMAT- PROCELLS

ANR Grant N° 20-CE05-0001

## OBJECTIF du PROJET :

Développement d'une approche à haut débit pour l'évaluation des matériaux d'électrolyte et de cathode pour les cellules céramiques à conduction protonique



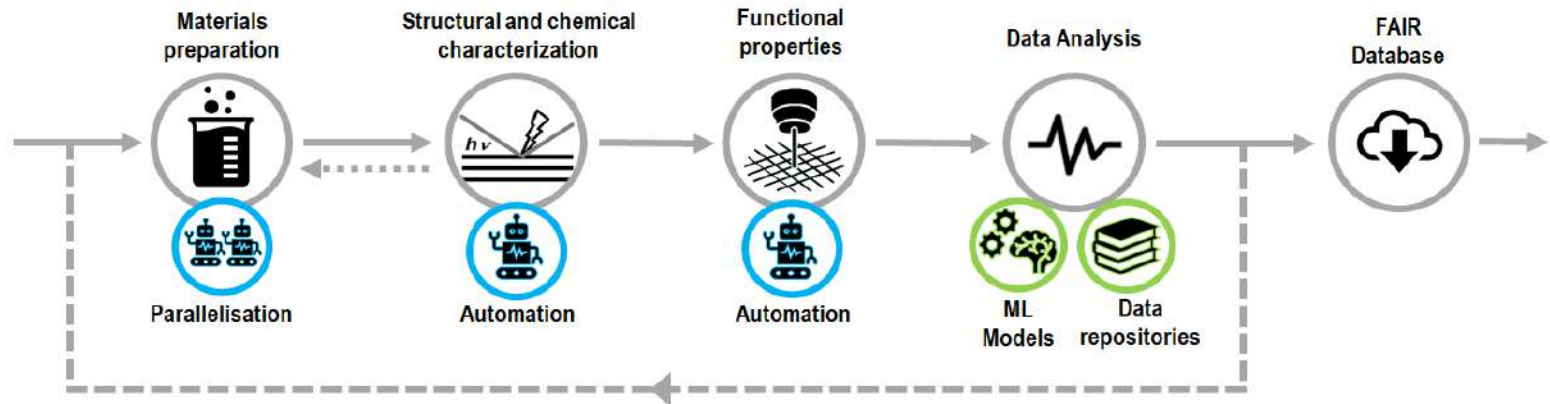
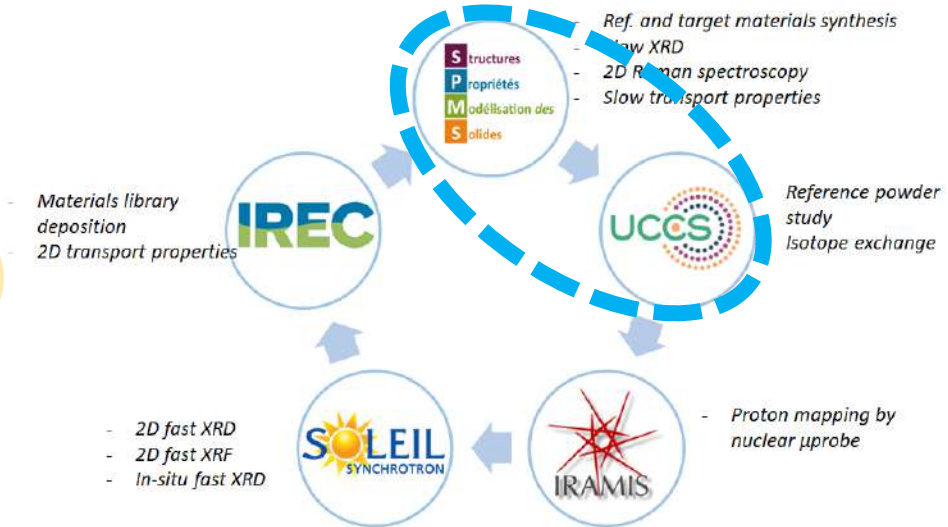
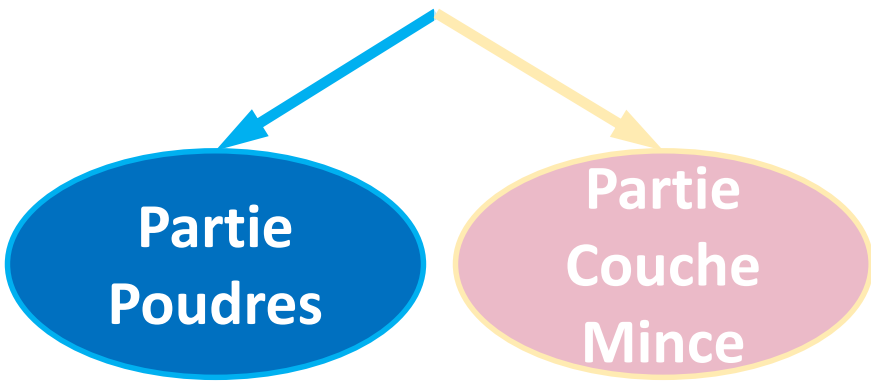


CentraleSupélec

# Projet AUTOMAT- PROCELLS

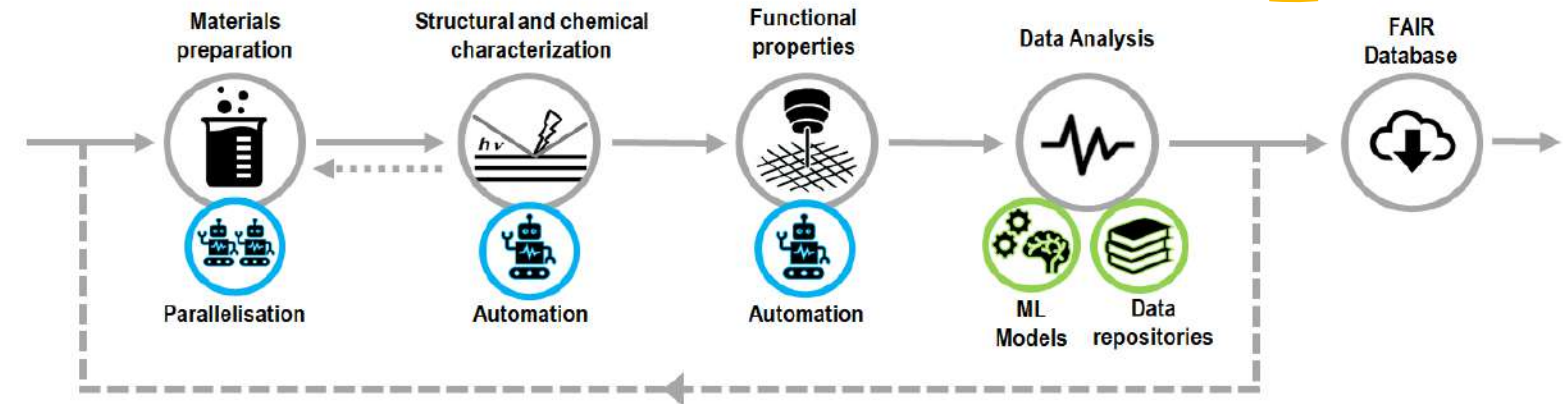
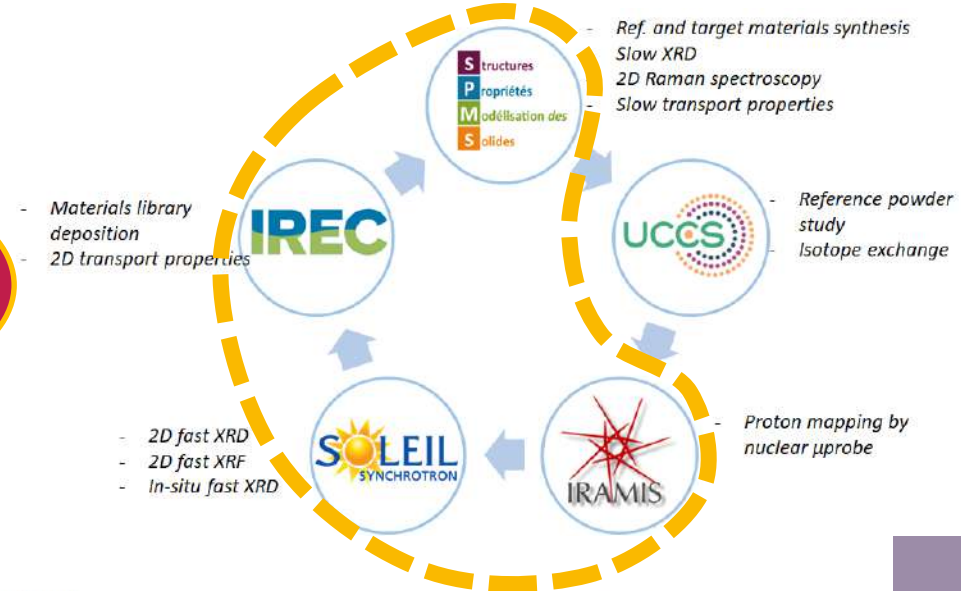
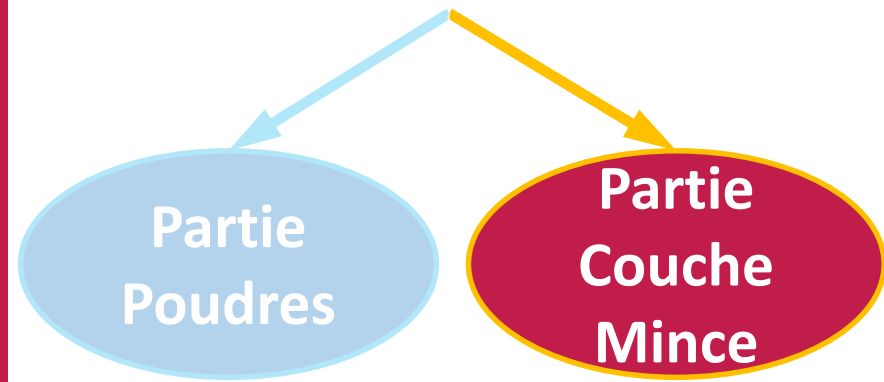
ANR Grant N° 20-CE05-0001

## AUTOMAT-PROCELLS



# Projet AUTOMAT- PROCELLS

## AUTOMAT-PROCELLS





# Bibliothèque Combinatoire: Description

## Échantillons sont **Bibliothèque Combinatoire** :

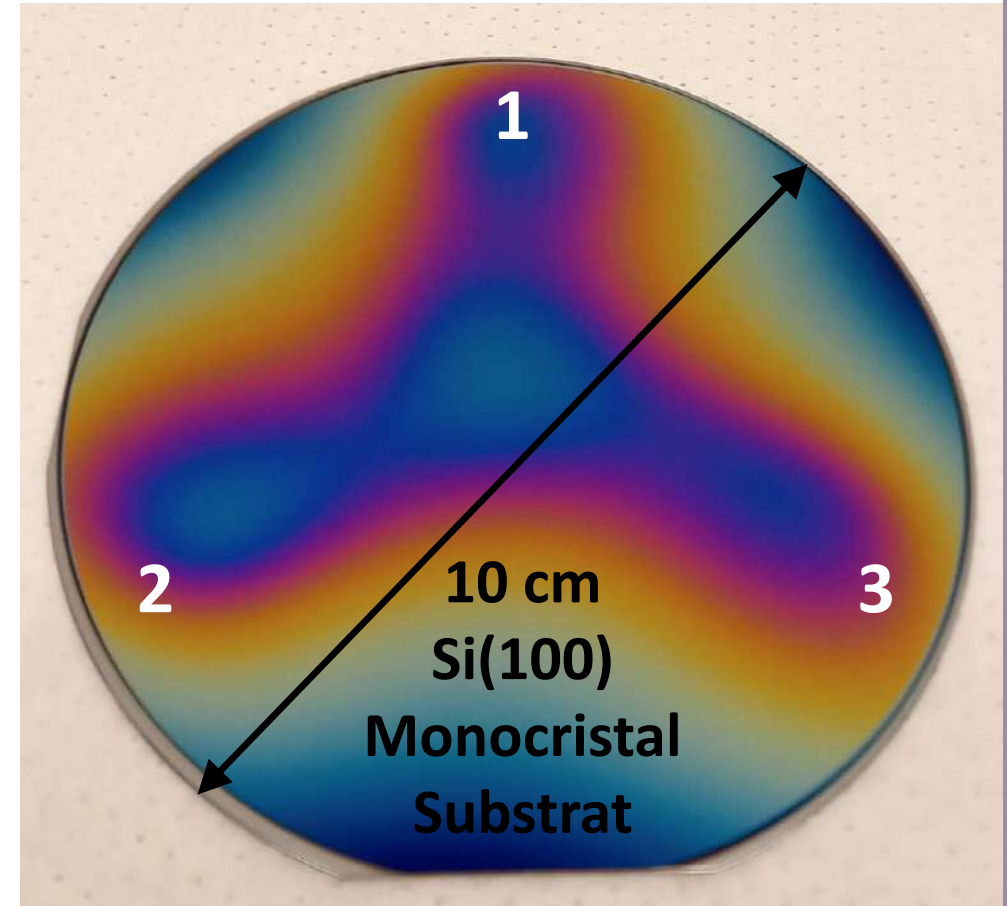
Couche mince sur un large substrat produit par  
**ablation laser pulsée (PLD)** combinatoire

- **Combinatoire**: combinaison de 3 différentes compositions déposées sur 3 bords opposés du substrat
- **Bibliothèque**: chaque échantillon contient plusieurs compositions :
  - Propriétés structurelles et électrochimiques similaires
  - Distribution élémentaire différente pour chaque position XY

# Bibliothèque Combinatoire: Aspect

Les bibliothèques combinatoires contiennent un système ternaire construit avec le mélange des compositions des cibles

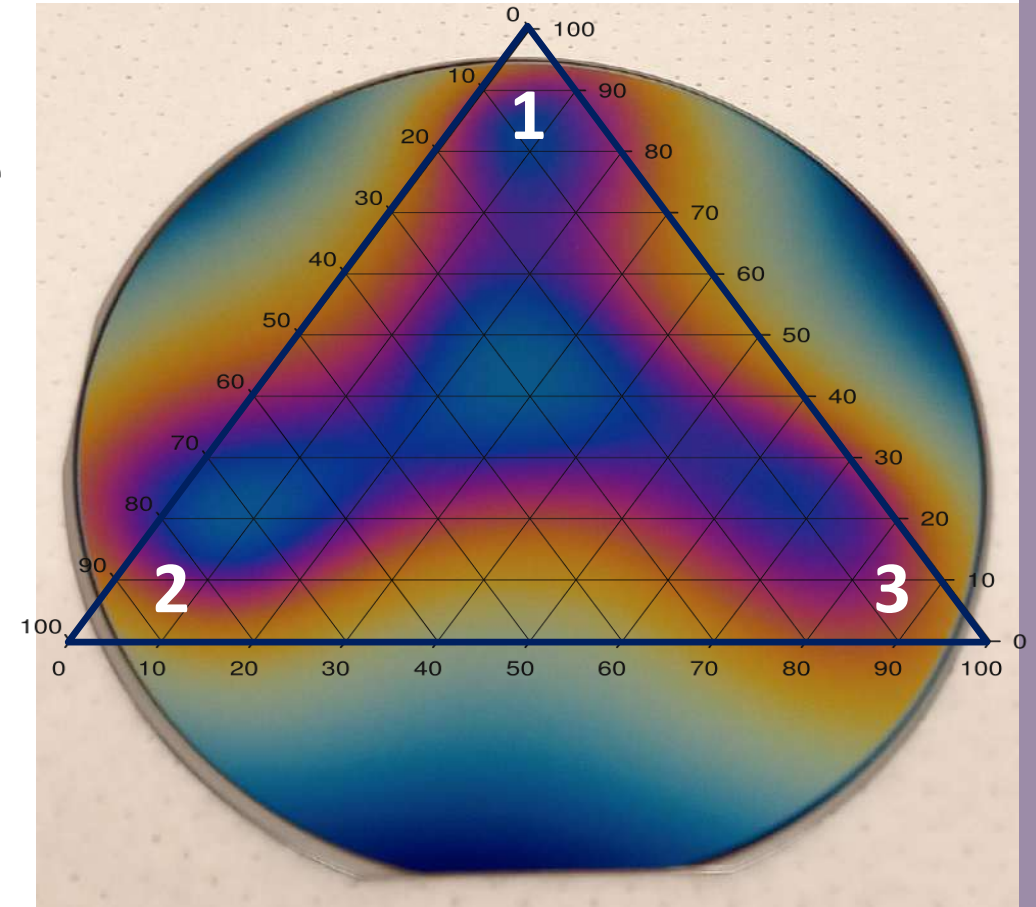
- Matériaux individuels aux coins du diagramme ternaire
- Compositions mixtes à l'intérieur du triangle : plus loin d'un coin, moins matériel présent
- Légères variations de l'épaisseur/composition



# Bibliothèque Combinatoire: Aspect

Les bibliothèques combinatoires contiennent un système ternaire construit avec le mélange des compositions des cibles

- Matériaux individuels aux coins du diagramme ternaire
- Compositions mixtes à l'intérieur du triangle : plus loin d'un coin, moins matériel présent
- Légères variations de l'épaisseur/composition



# Paramètres de PLD Combinatoire

## Compositions Ternaires

- **LS(CFM):**  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ )  
Matériaux d'Électrode à oxygène pour des Cellules Céramiques
- **B(CSZ)YY:**  $\text{BaM}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ce}, \text{Sn}, \text{Zr}$ )  
Matériaux d'Électrolyte pour des Cellules Céramiques Protonique

## Paramètres de l'ablation laser pulsée

$$T = 750 \text{ °C} - P_{\text{O}_2} = 0.67 \text{ Pa} - E = 1.0 \text{ J/cm}^2 - f = 5 \text{ Hz}$$

Temps de dépôt total = 4h15m (200 cycles)





# Caractérisations Résolues en XY

Ellipsométrie  
Spectroscopique

⑩ Épaisseur des Dépôts

DRX

⑩ Paramètre de Maille  
Pseudocubique

XRF

⑩ Composition Élémental



# Caractérisations Résolues en XY

Ellipsométrie  
Spectroscopique

⑩ Épaisseur des Dépôts

DRX

⑩ Paramètre de Maille  
Pseudocubique

XRF

⑩ Composition Élémental

# Ellipsométrie spectroscopique

## Description de l'Ellipsométrie

- Mesure du changement de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion oblique sur une couche mince
- Données expérimentales sont « fittées » avec un modèle pour extraire l'épaisseur et les propriétés optiques

## Paramètres d'Acquisition

- Grille carré 90x90 mm avec des pas de 5 mm
- Acquisition Multiwavelength : 1.5-4.5 eV avec inclinaison de 70°
- Modèle de Fitting: 2x Oscillateurs Tauc-Lorentz

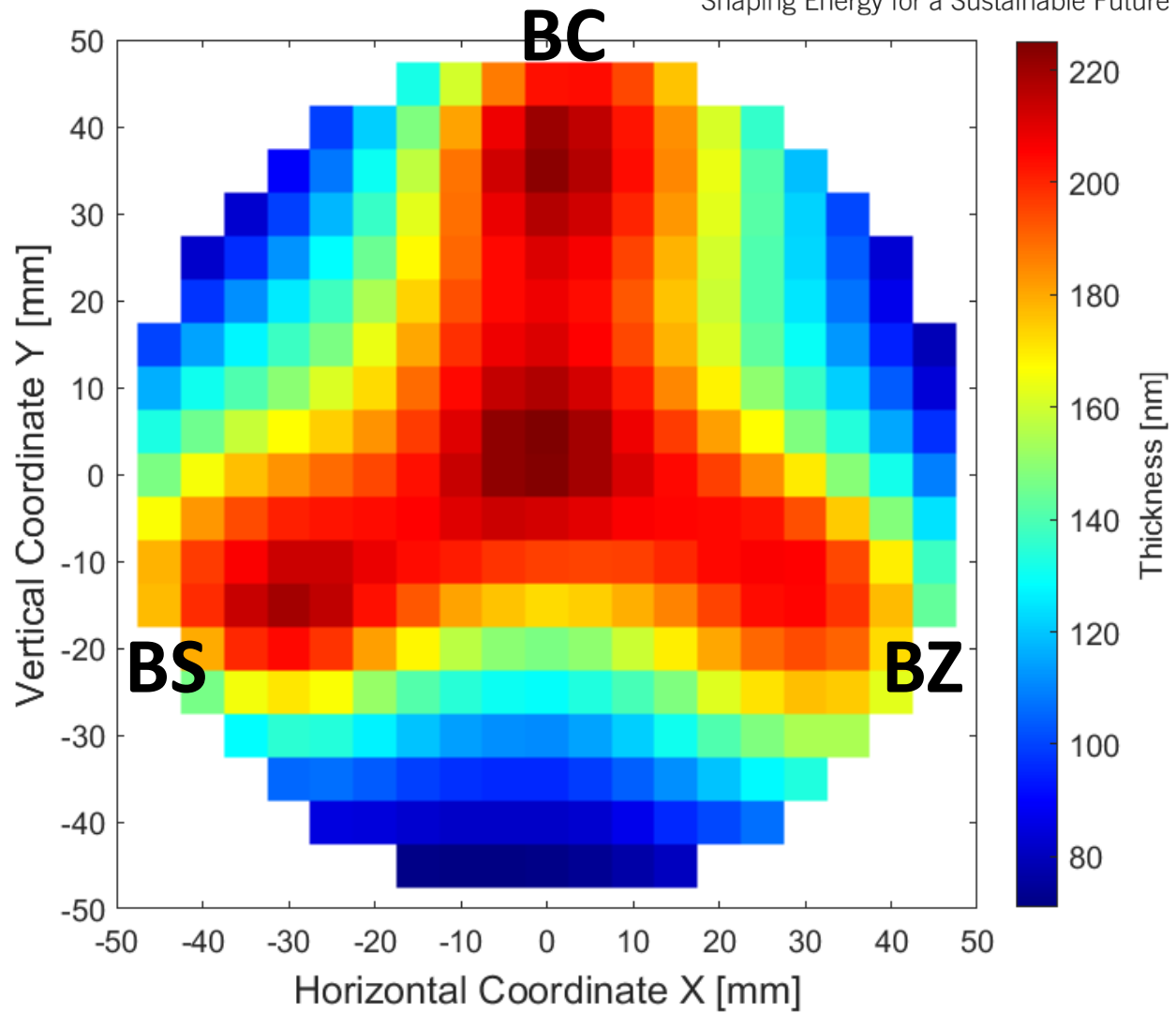


Diagramme Ternaire :  
200-220 nm

Distribution Homogène

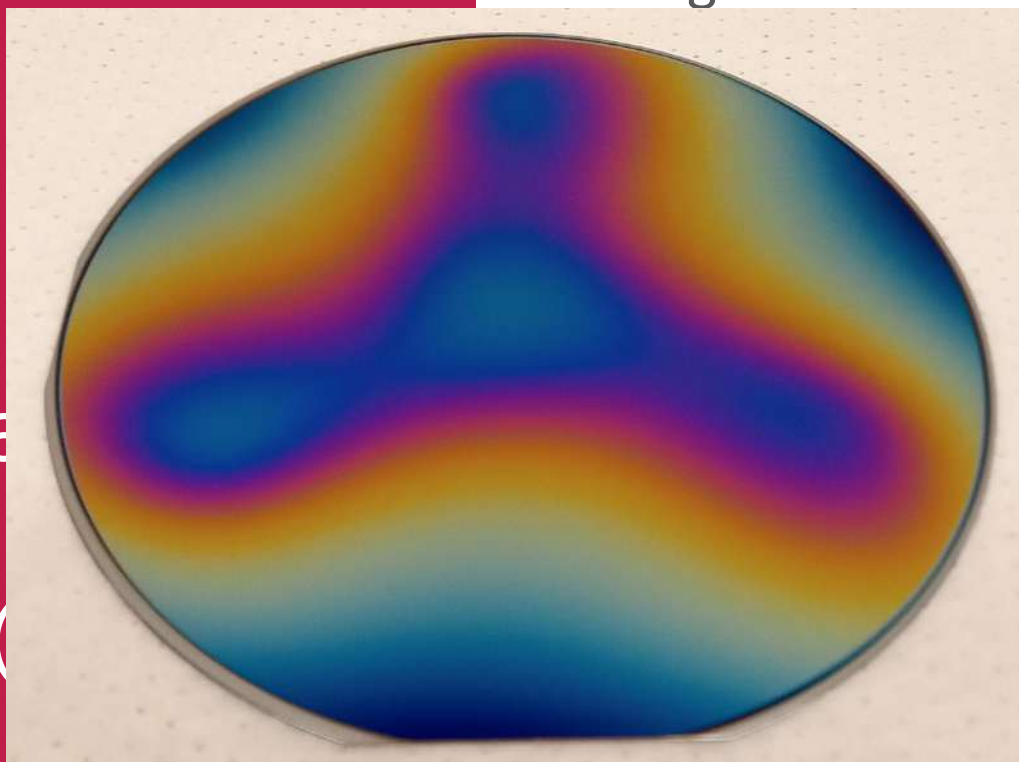
BZYY légèrement moins épais que BCYY et BSYY

Épaisseur de Dépôt  
B(CSZ)YY

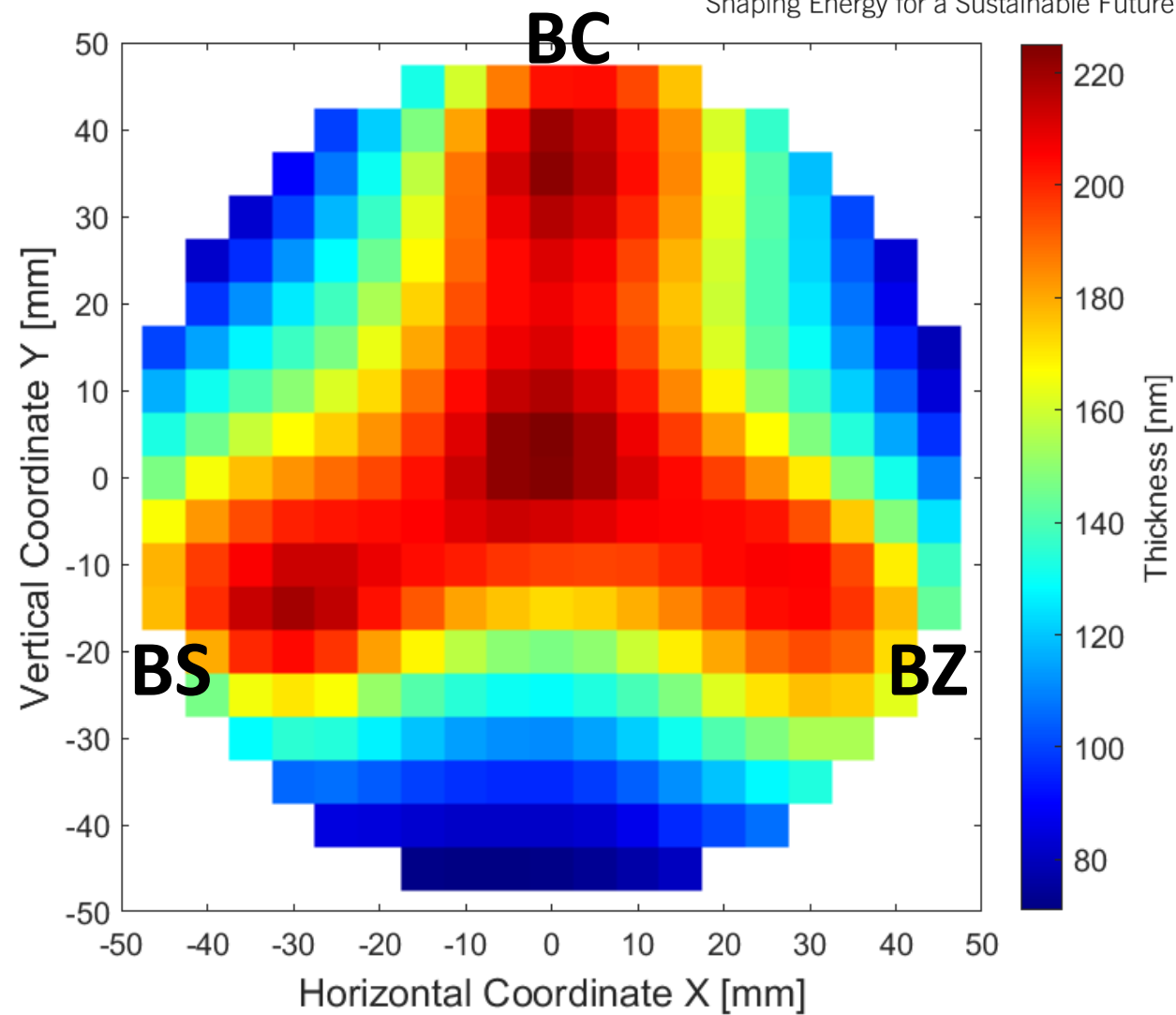




Diagramme



BCYY et BSYY

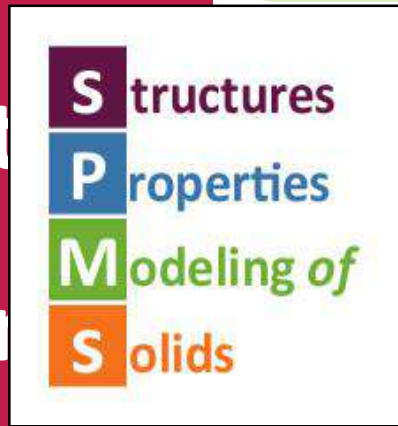


Épa

BC



# Caractérisat Résolues en



Ellipsométrie Spectroscopique

⑩ Épaisseur des Dépôts

DRX

⑩ Paramètre de Maille Pseudocubique

XRF

⑩ Composition Élémental

## DRX: Configuration Expérimentale

### Configuration Diffractomètre

- Type d'optique: « Line focus »
- Fente de Soller: 2 mm
- Fente de Divergence:  $\frac{1}{4}^\circ$
- Ni filtre: 0.02 mm

### Paramètres d'Acquisition

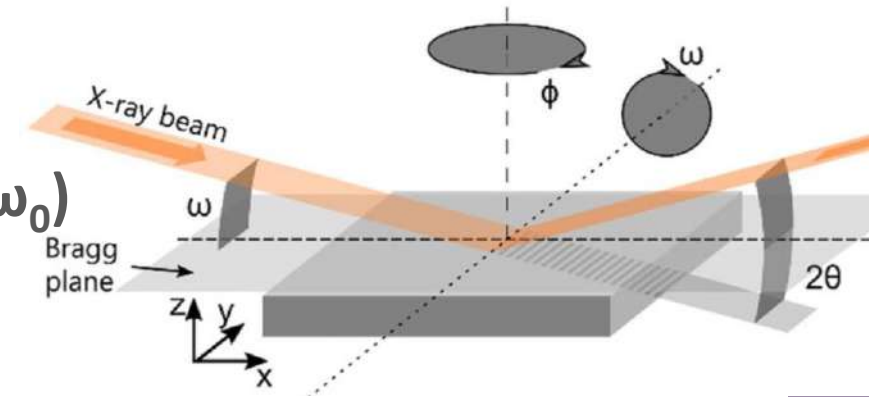
- Grille carré 90x90 mm avec des pas de 5 mm
- 297 diffractogrammes: 20-90°2 $\theta$  avec 5° $\omega_0$  inclinaison
- 65 Minutes par Acquisition >> 14 Jours au Total



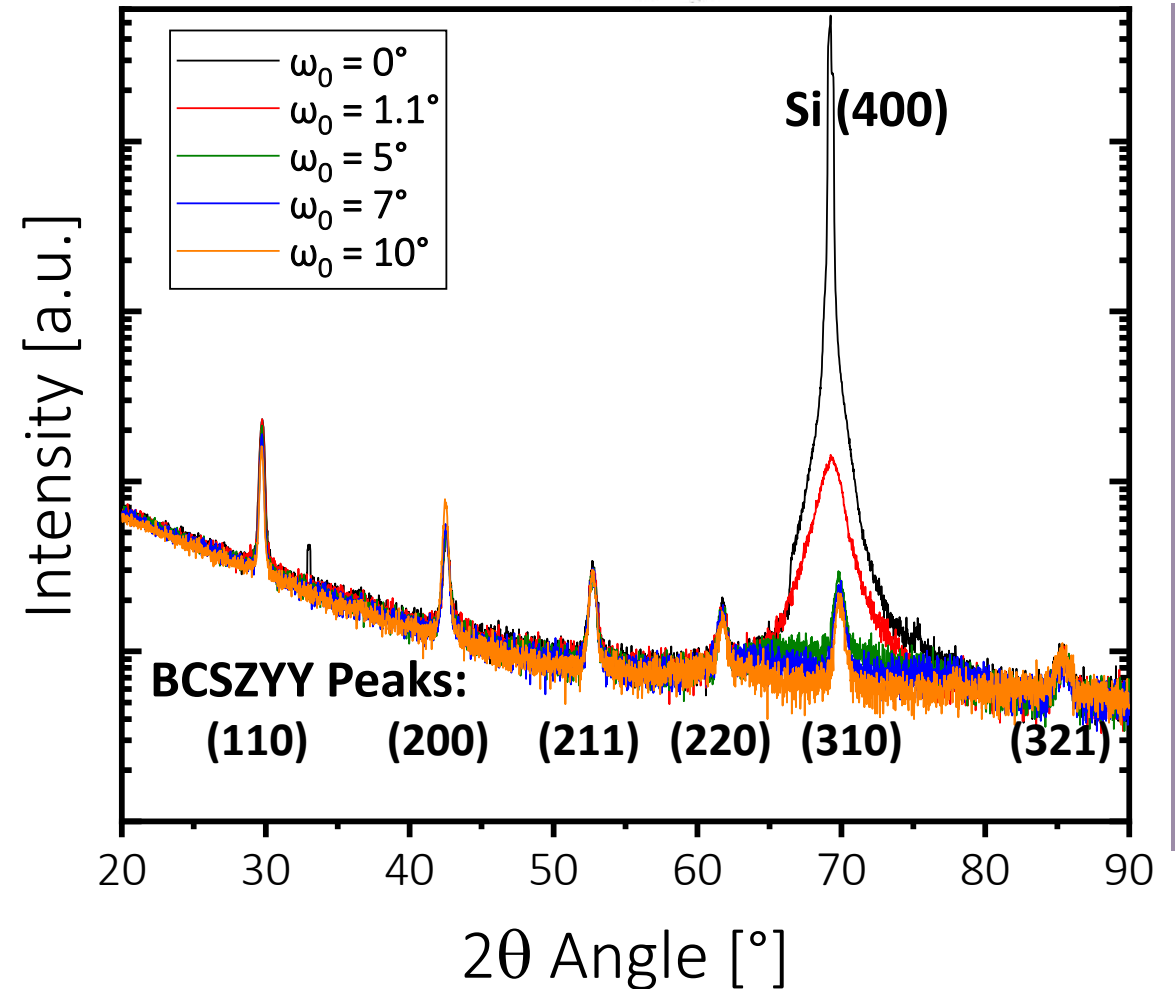
# DRX: Résultats de Omega Offset

## Optimisation de Omega Offset ( $\omega_0$ )

$$\omega_0 = \omega - \theta$$



- Si(400) Réflexion Supprimée
- Tous 6 Pics de la Pérovskite sont Observés:  
→ Polycristalline

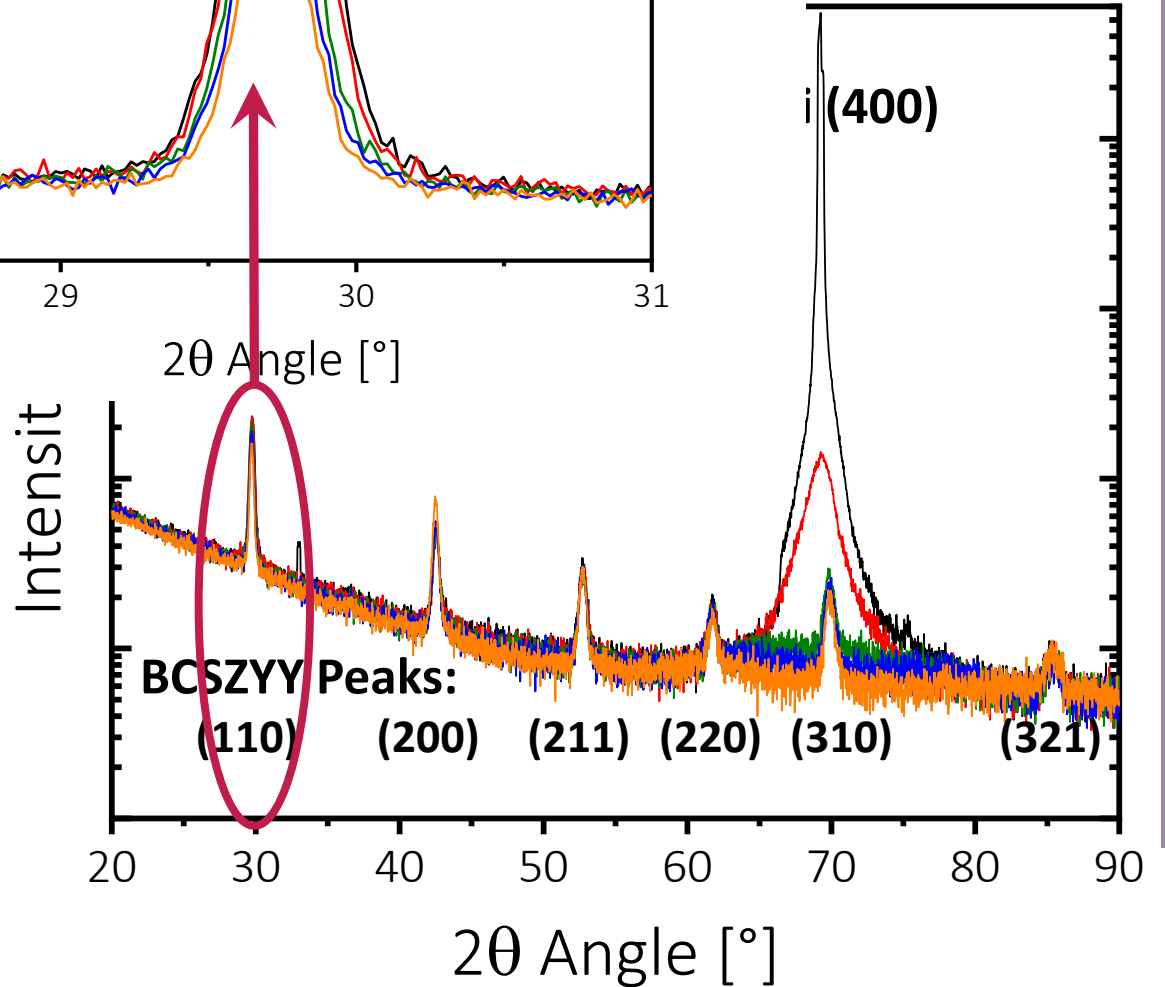
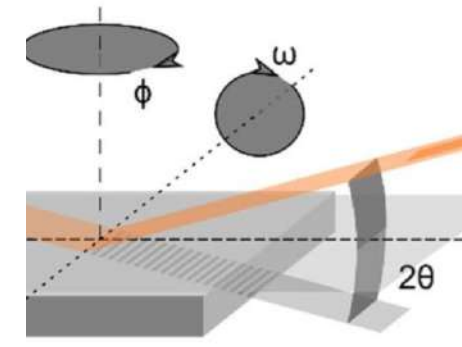
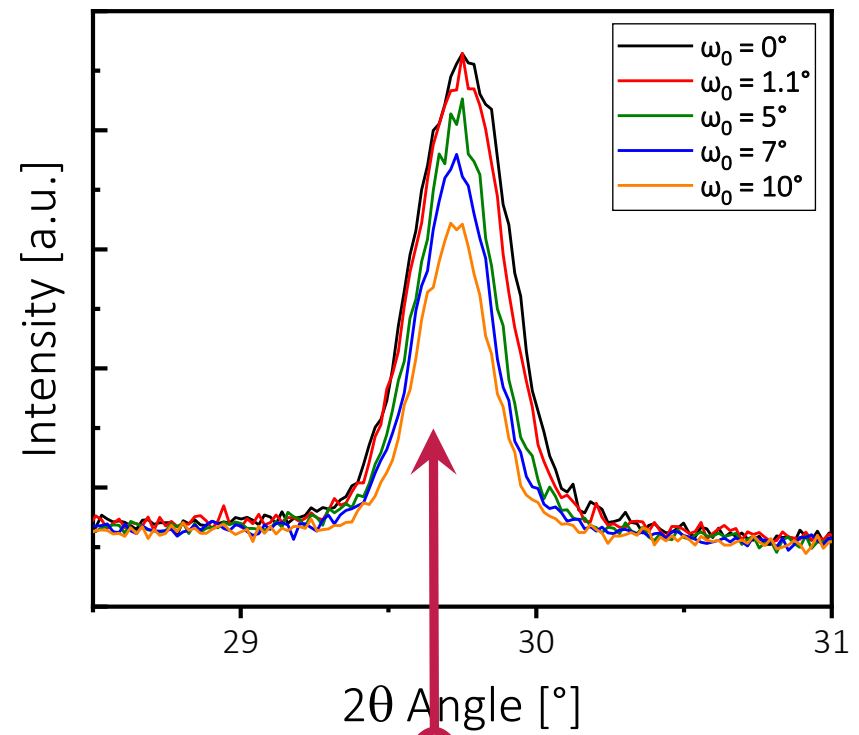




# DRX: Résultats de Omega Offset

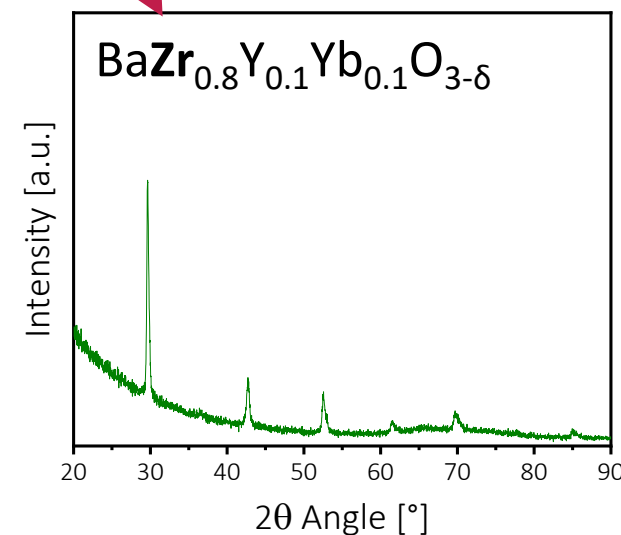
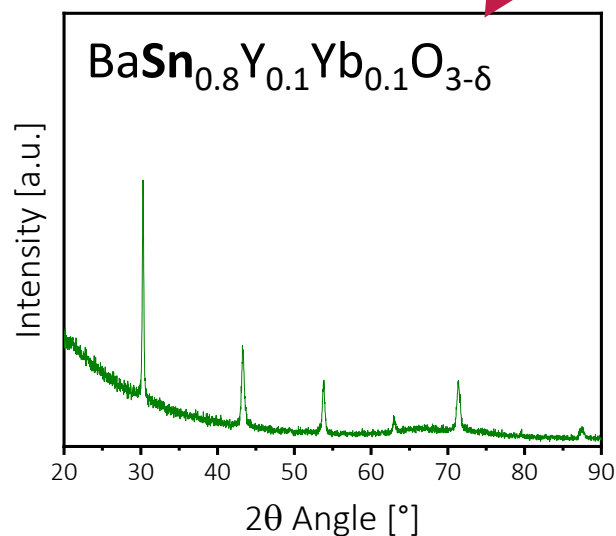
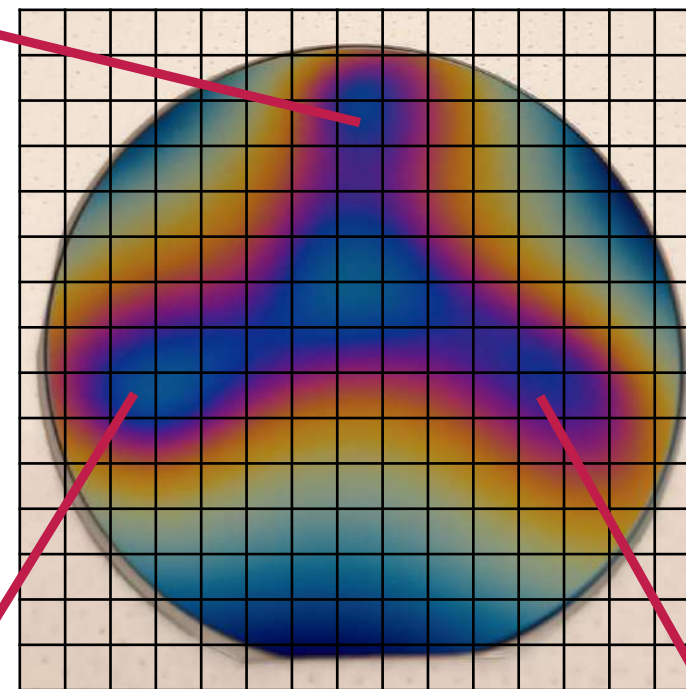
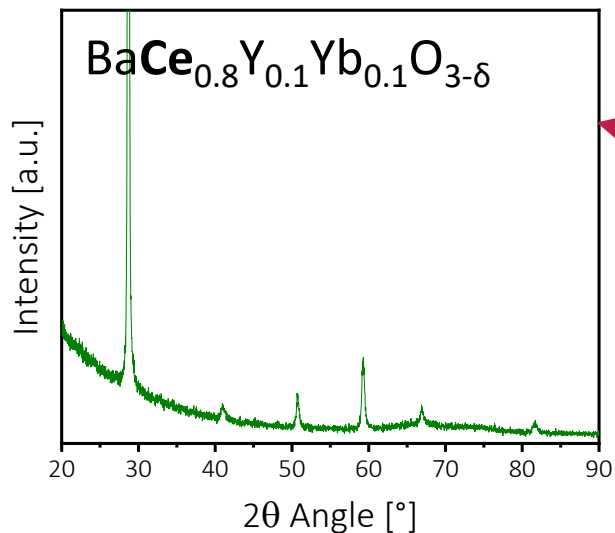
## Optimis

- Si(400) Supprimé
- Tous 6 Pics de la Pérovskite sont Observés:  
→ Polycristalline



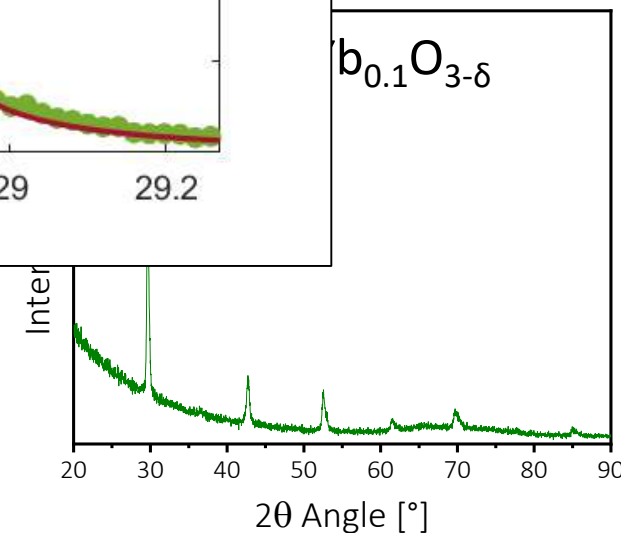
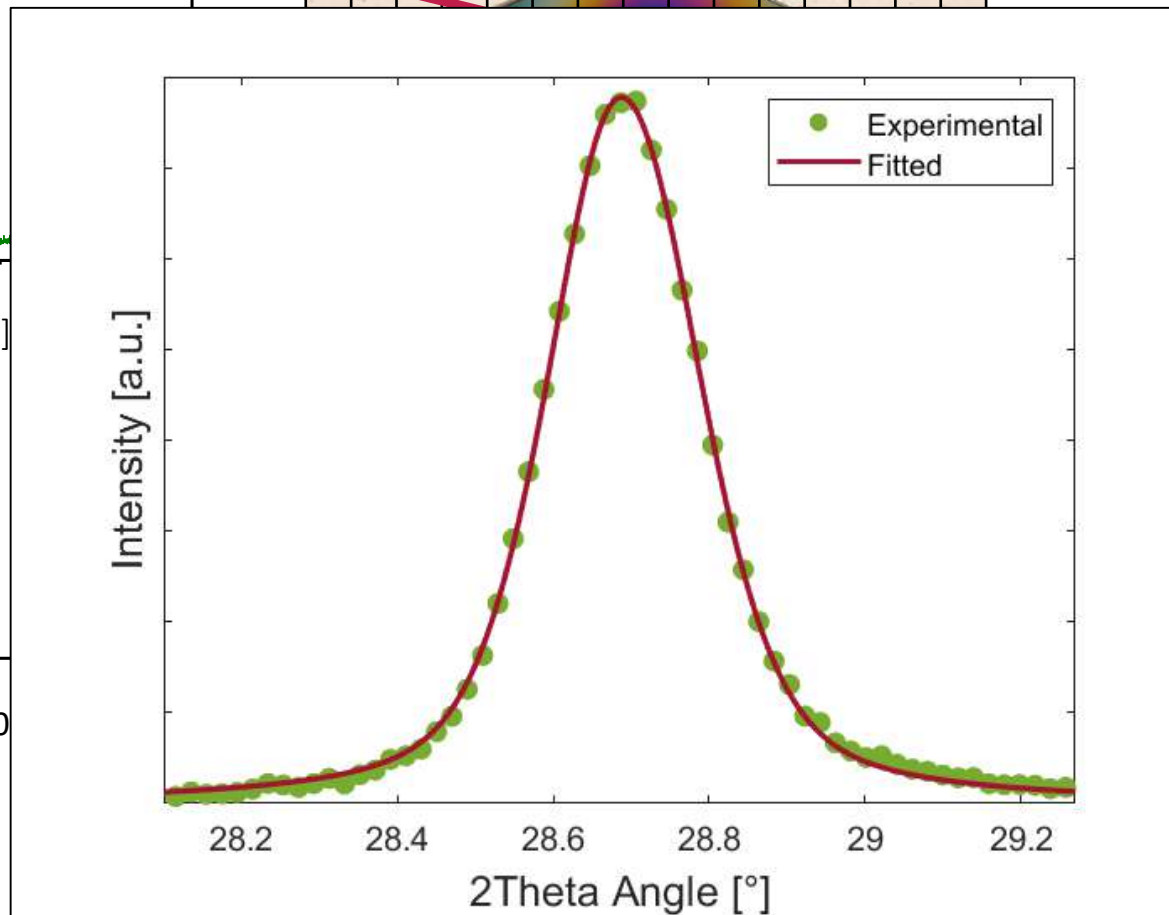
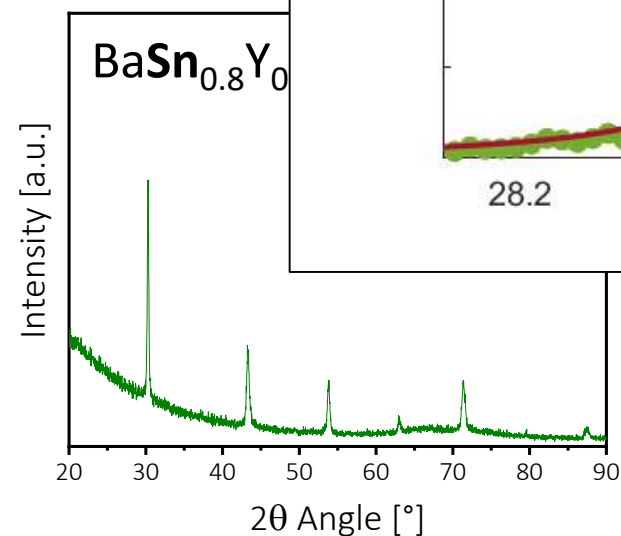
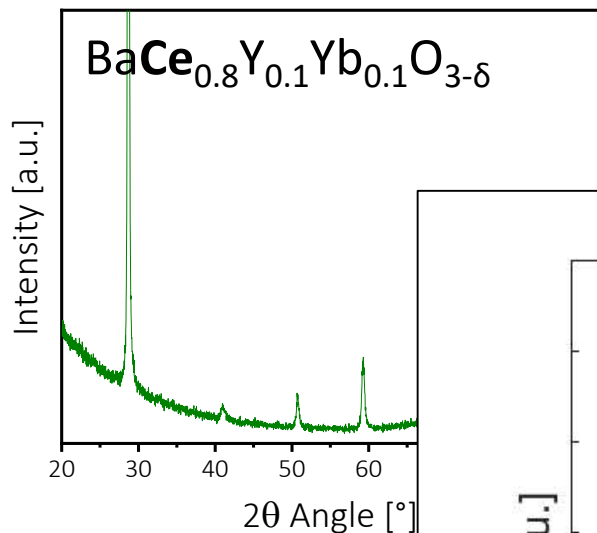


# DRX: Résultats de la Position de l'Échantillon

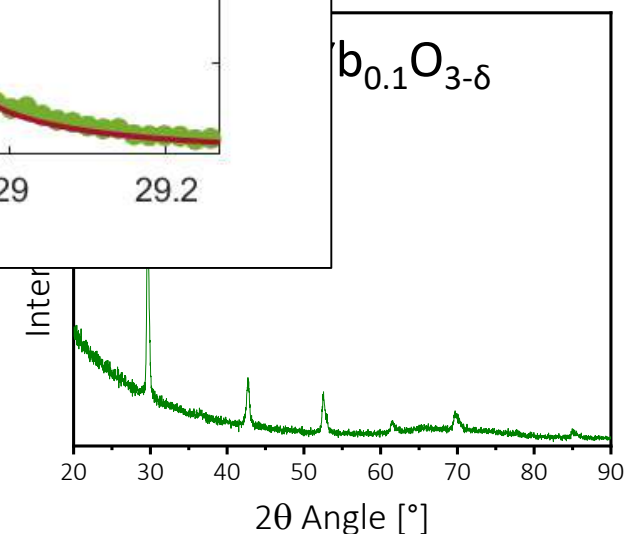
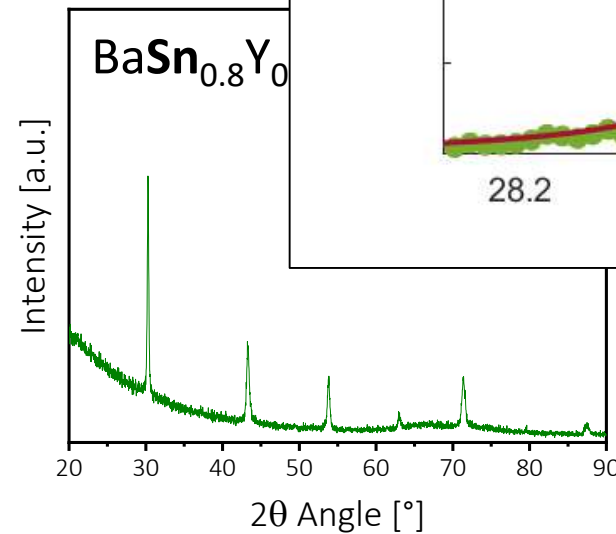
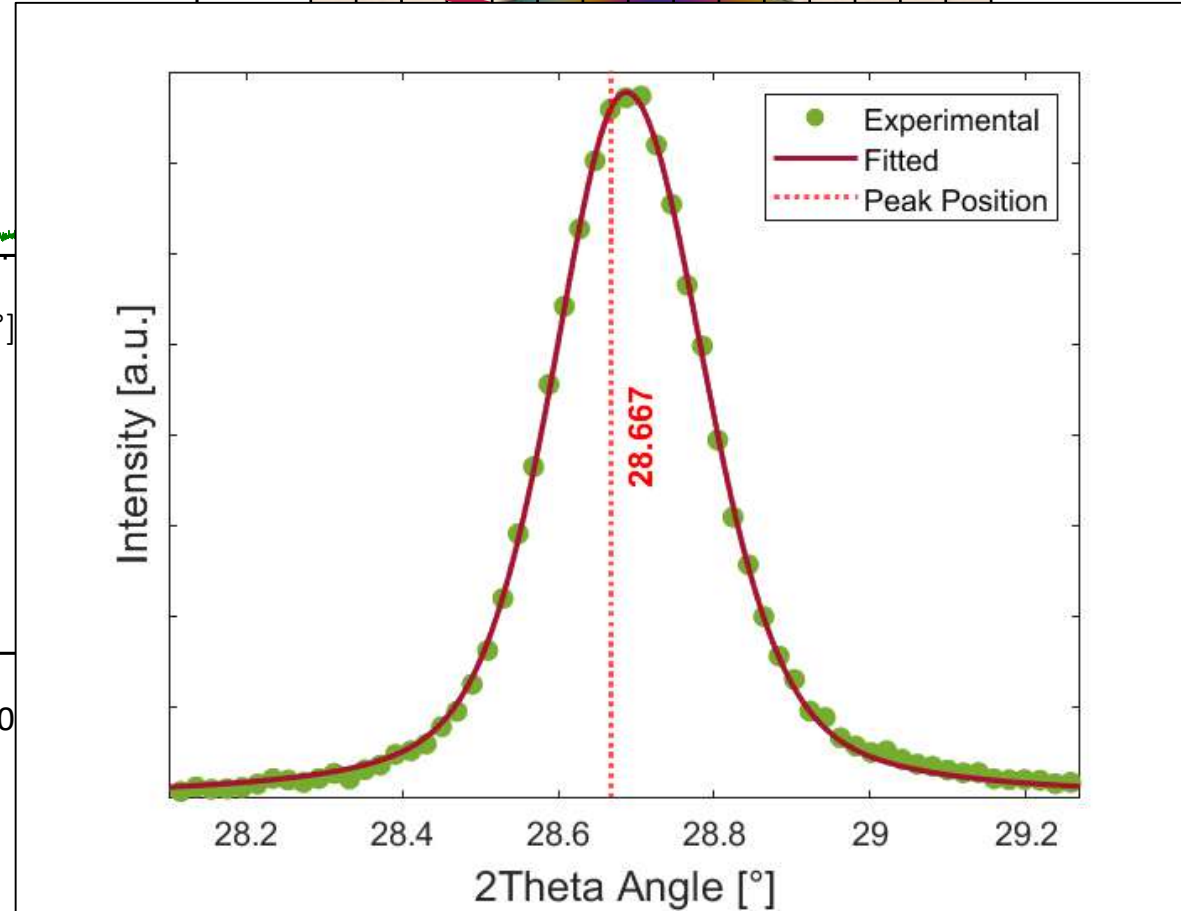
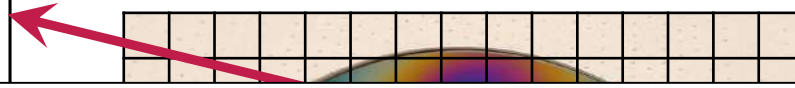
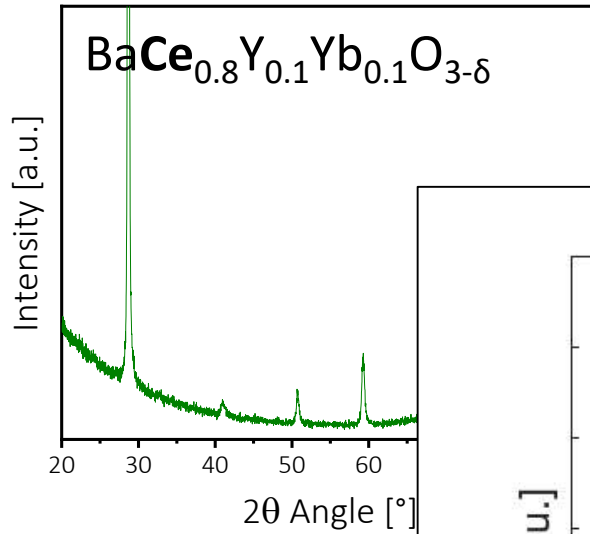




# DRX: Résultats de la Position de l'Échantillon

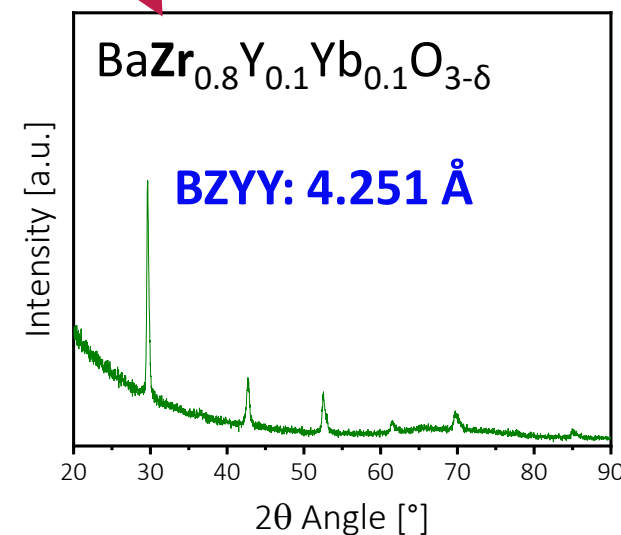
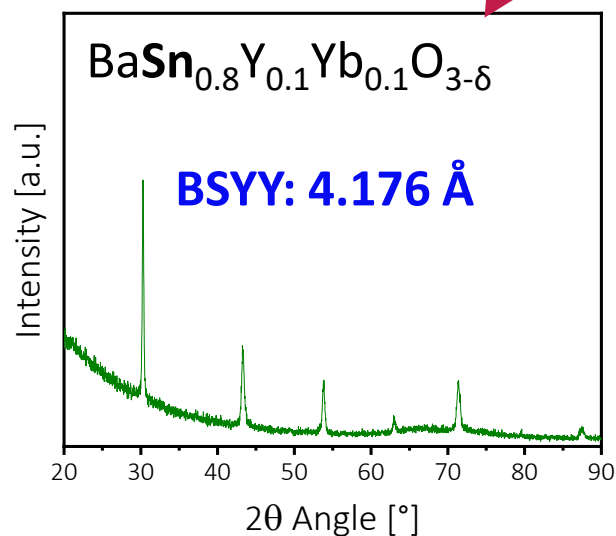
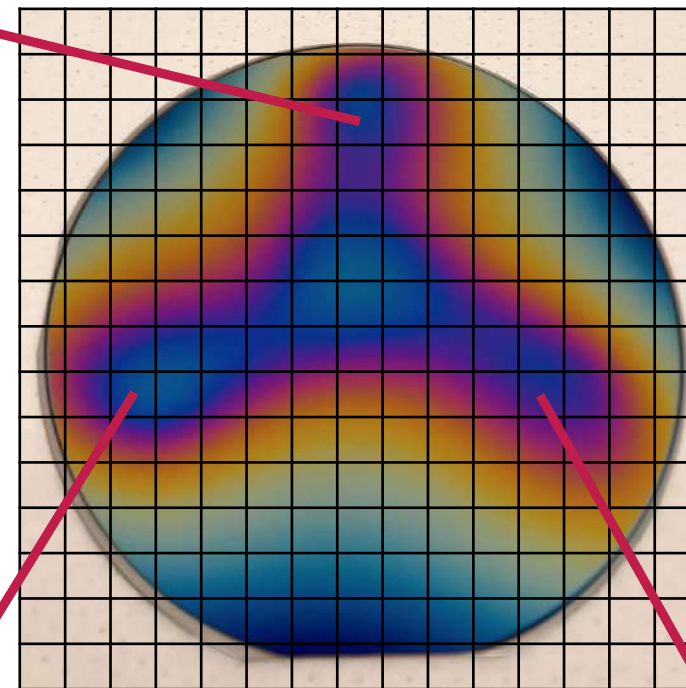
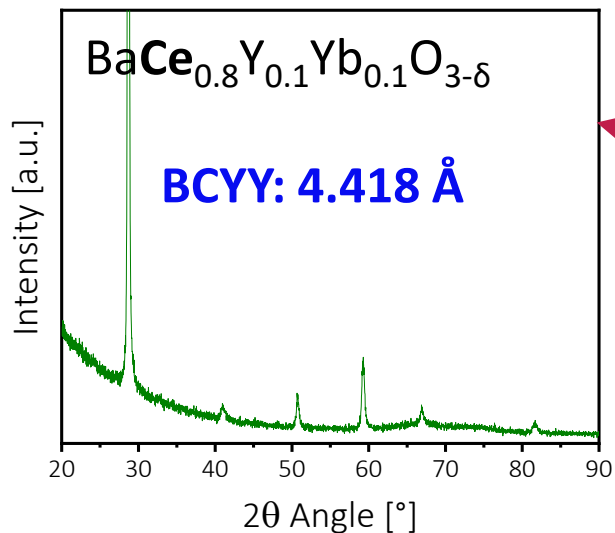


# DRX: Résultats de la Position de l'Échantillon





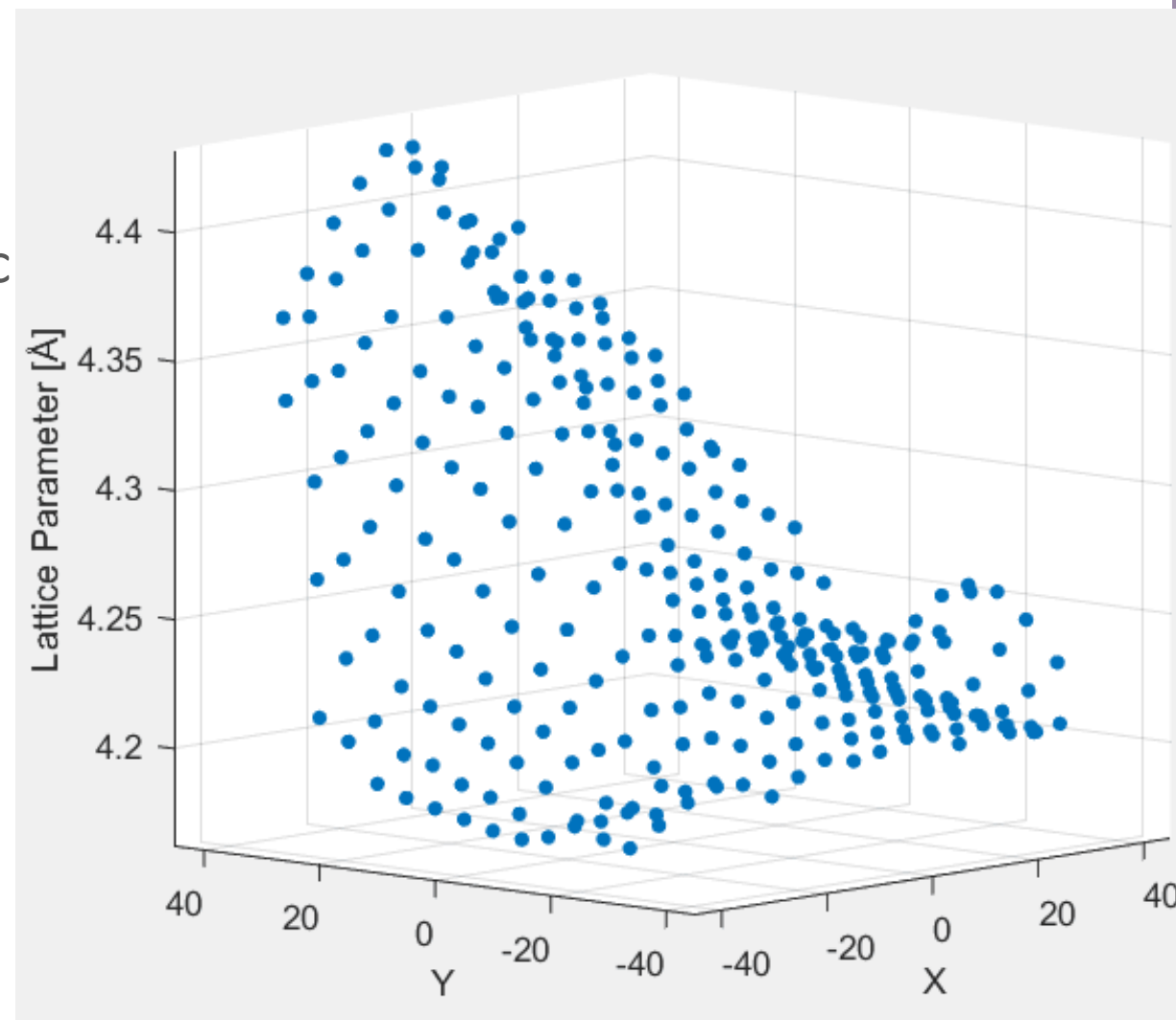
# DRX: Résultats de la Position de l'Échantillon





Pseudocubique  
Paramètres de  
Maille Calculés avec  
Code Matlab

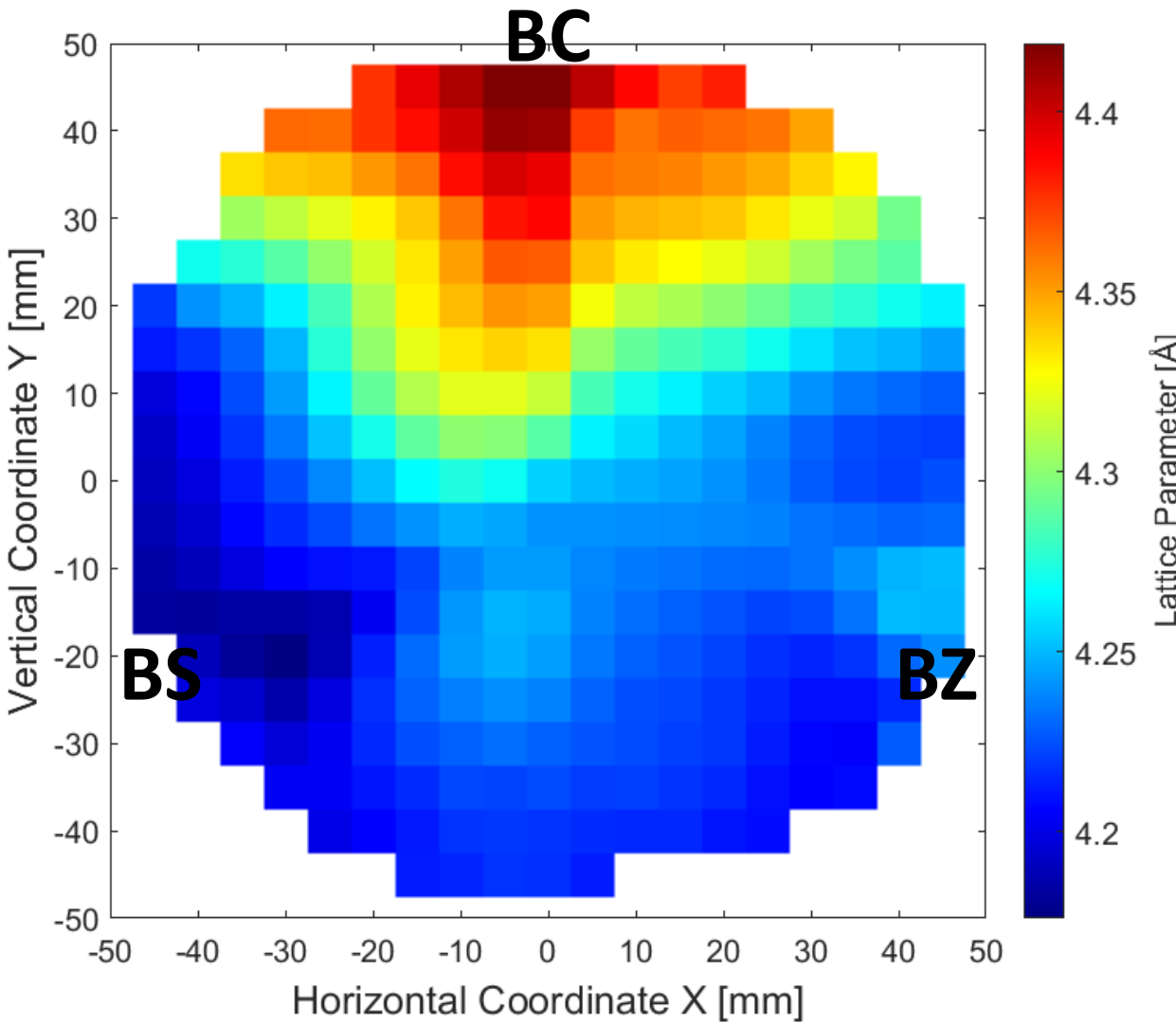
DRX:  
Résultats des  
Paramètres de  
Maille





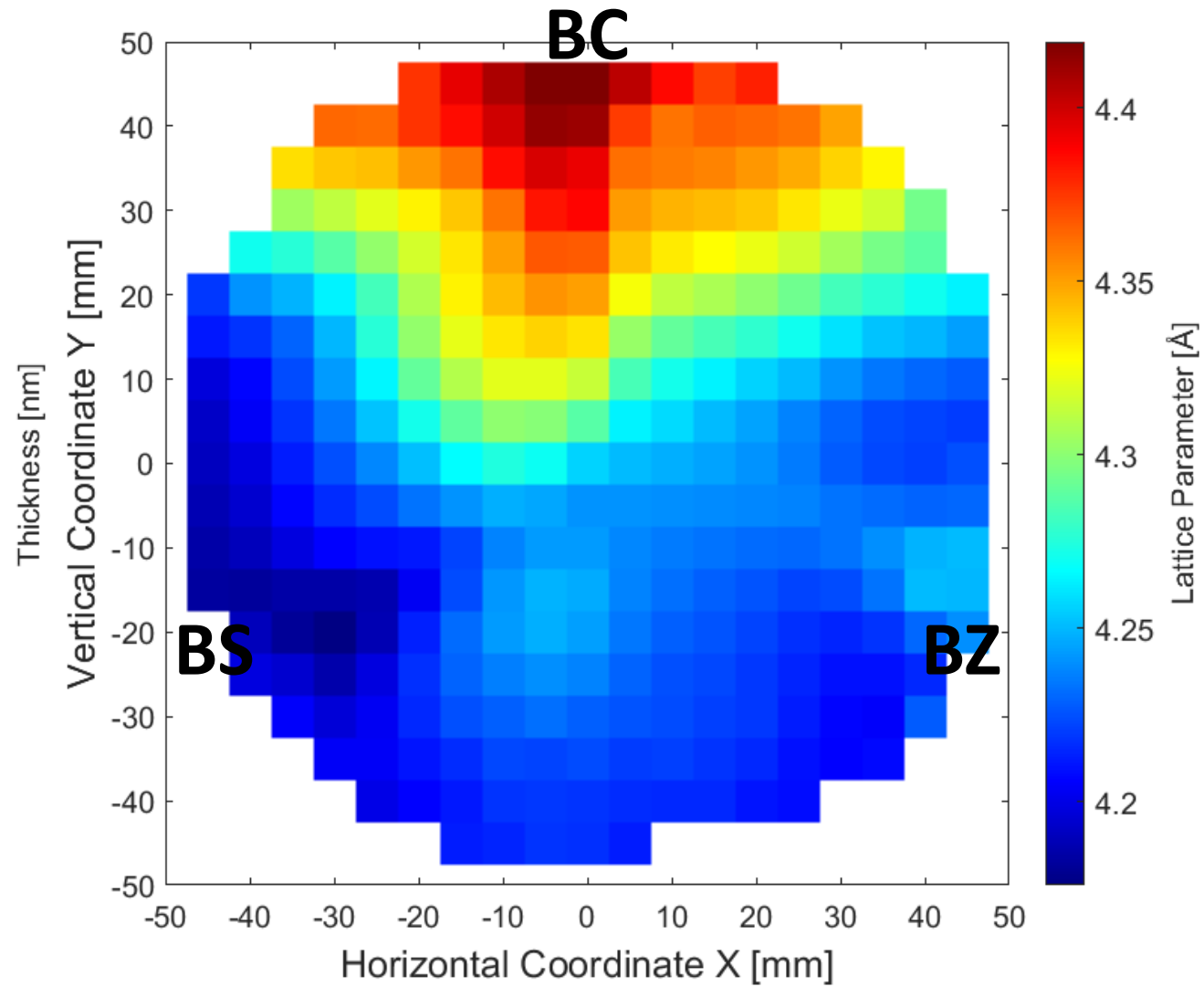
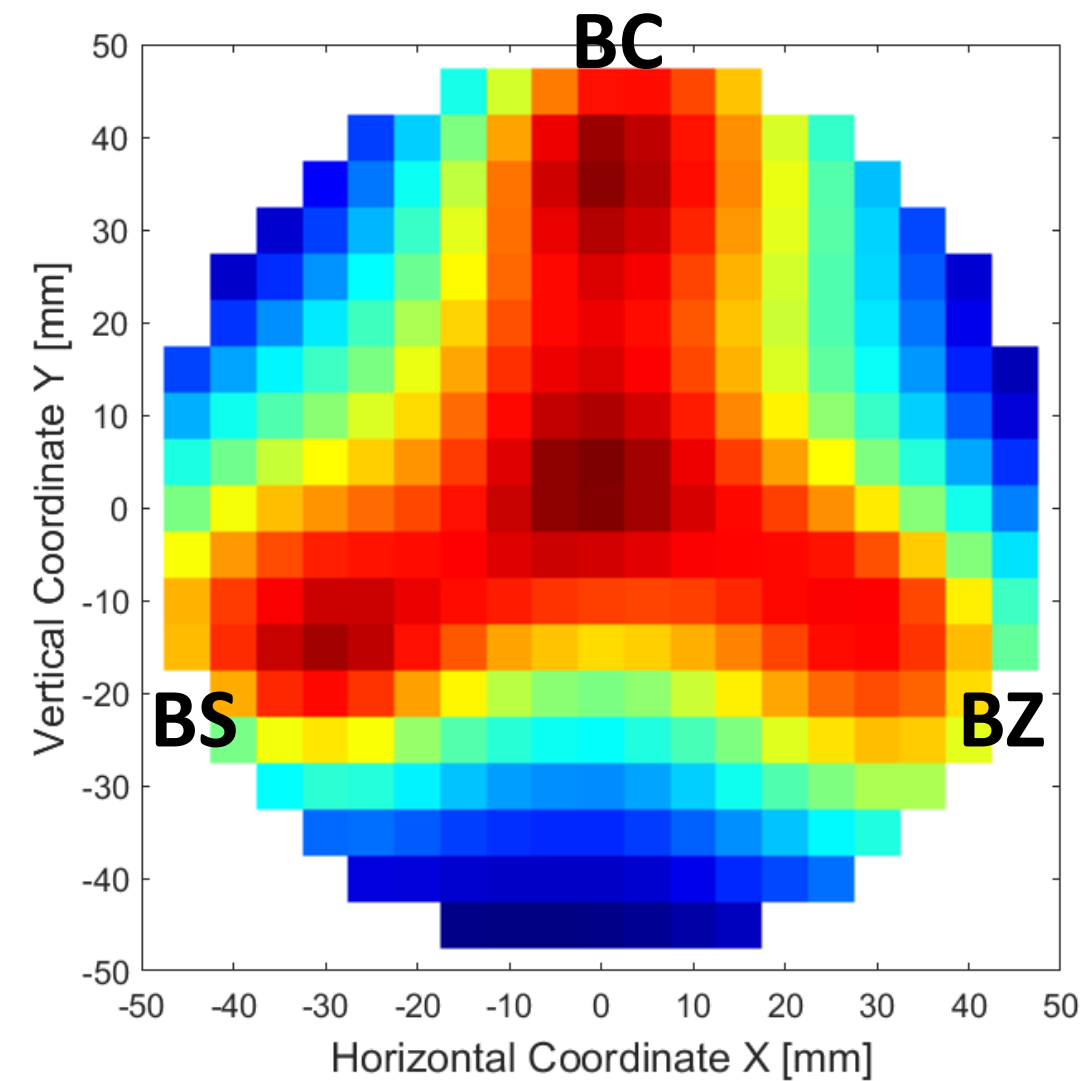
Pseudocubique  
 Paramètres de  
 Maille Calculés avec  
 Code Matlab

Poudres de  
 Référence:  
 BCYY: 4.3959 Å  
 BSYY: 4.1672 Å  
 BZYY: 4.2128 Å



DRX:  
 Résultats des  
 Paramètres de  
 Maille









# Nouveau Échantillon BCSZYY/Pt/Si

$\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Sn}, \text{Zr})_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  déposé sur une couche de Pt sur un substrat de Si(100)

- Pt comme collecteur de courant et comme référence interne pour les mesures DRX en haute température
- Couche BCSZYY épitaxie dans la direction (110) :
  - Détermination moins précise des paramètres de maille, mais intéressant pour les propriétés électrochimiques



# Characterization

## Résolues e



Ellipsométrie  
Spectroscopique

⑩ Épaisseur des Dépôts

DRX-HT

⑩ Paramètre de Maille  
Pseudocubique

XRF

⑩ Composition Élémental

## Montage de la Ligne DIFFABS

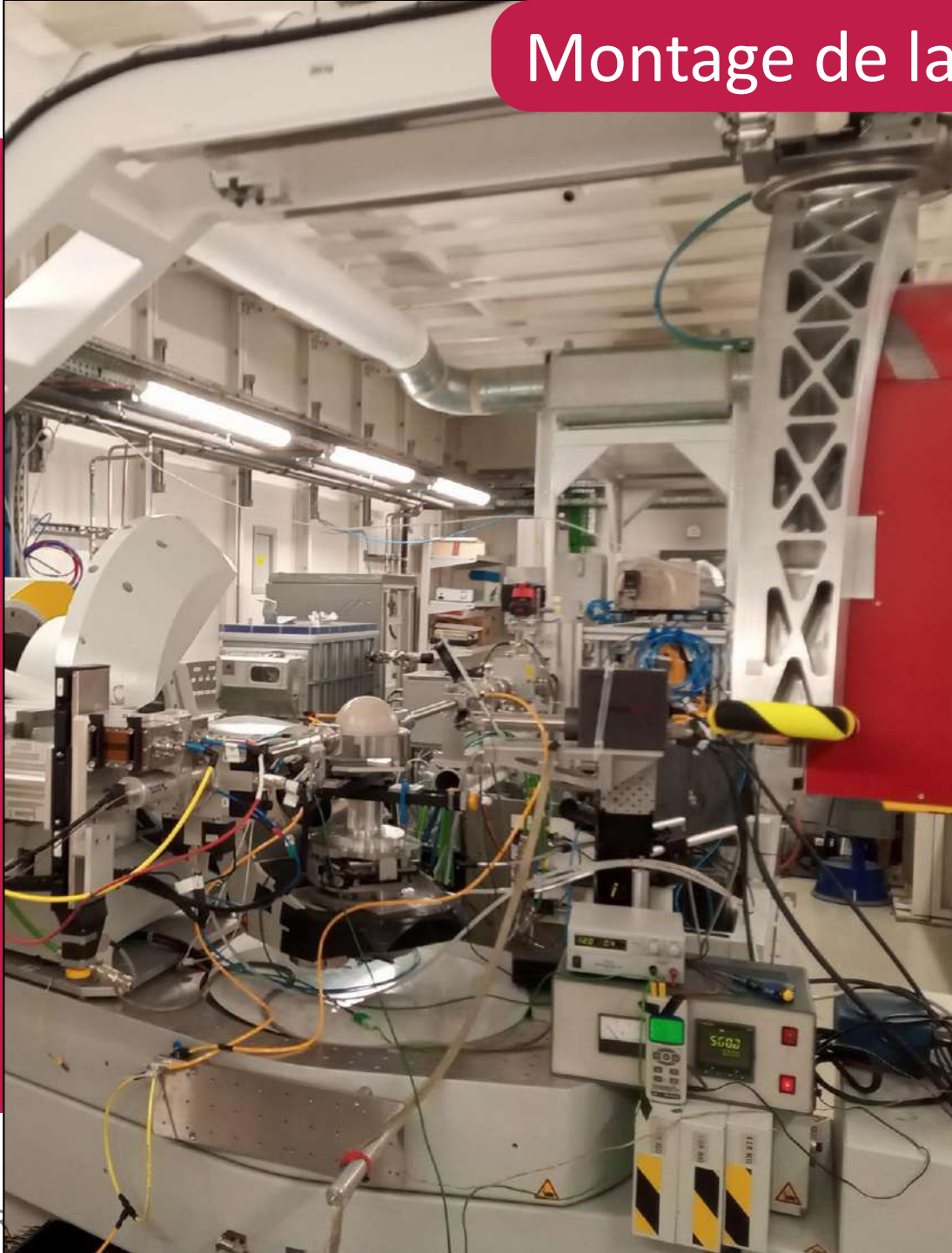
- Faisceau des rayons X fixe, l'inclinaison du porte-échantillon règle l'angle d'incidence ( $\omega = 10^\circ$ )
- Détecteur DRX 2D en arc: Acquisition Simultanée de toute la gamme  $5-140^\circ 2\theta$
- Détecteur Fluorescence avec 4 modules placé à côté de l'échantillon

## Paramètres d'Acquisition

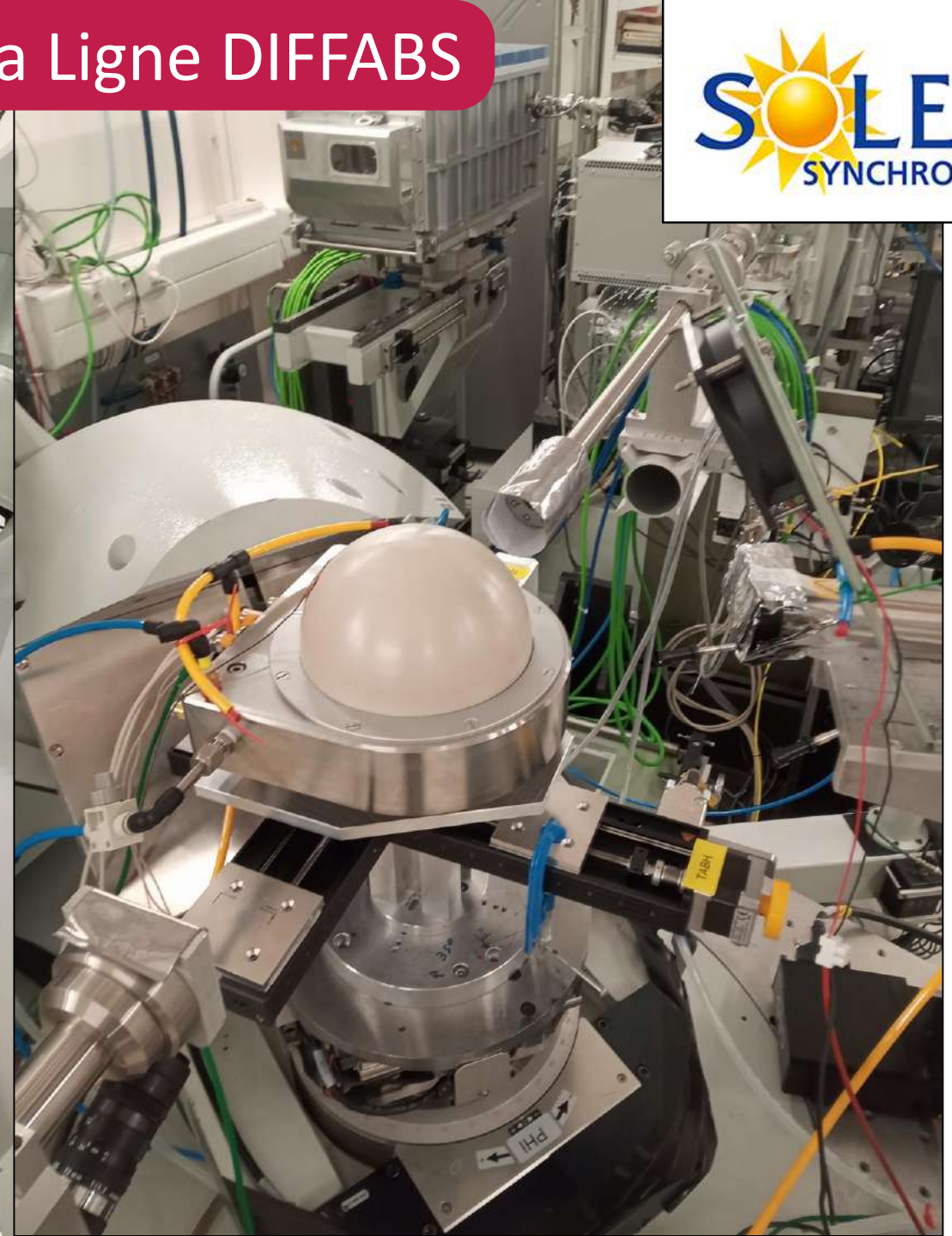
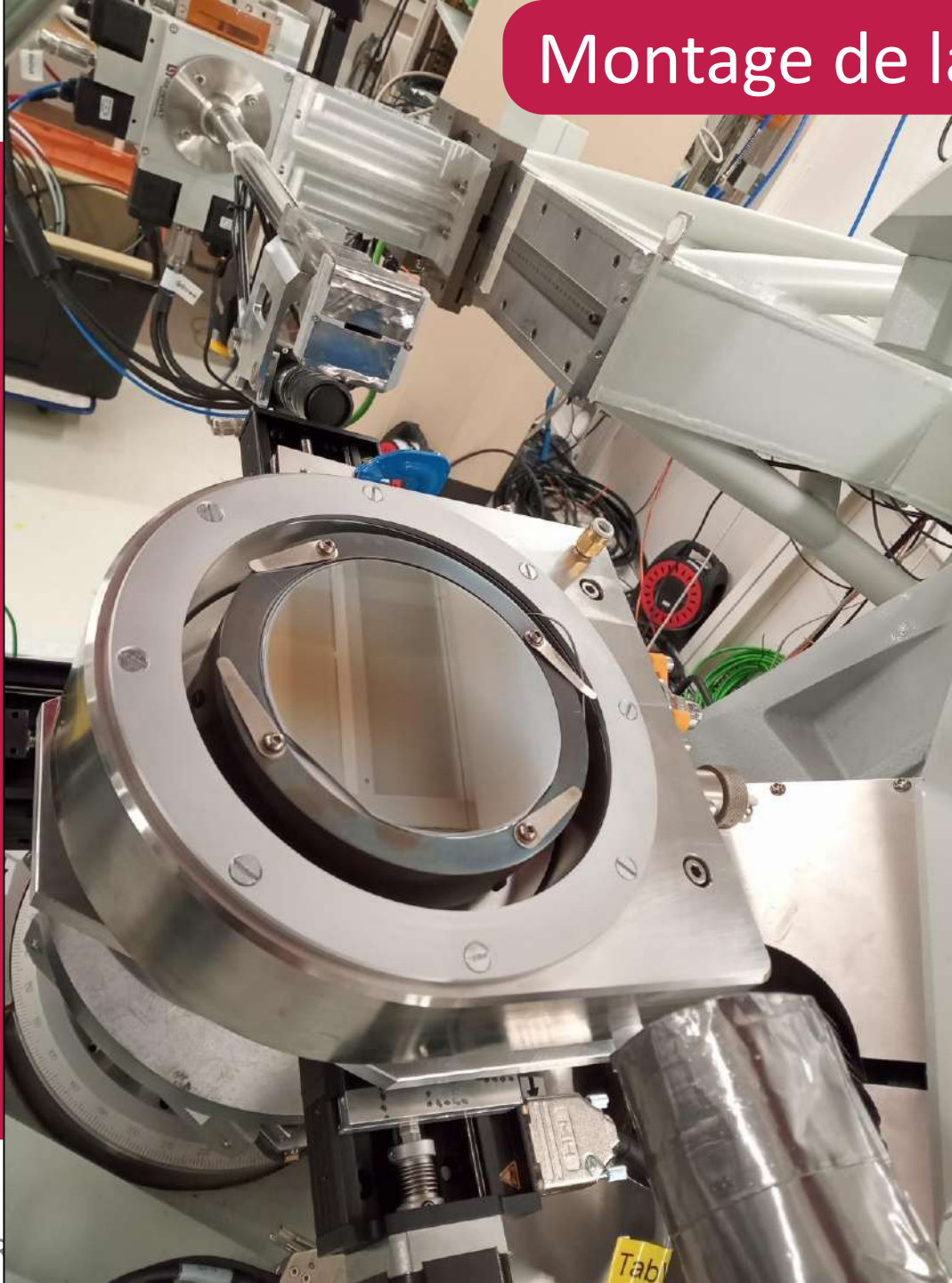
- Grille carré 110x110 mm avec des pas de 1÷3 mm
- « Binning » des Données pour augmenter le rapport signal/bruit (1k÷8k Coordonnées)
- Temps d'Intégration : 0.2÷10 s  $\rightarrow$  1÷10 Heurs en Total
- Four construit sur mesure : thermodynamique de l'hydratation à HT



# Montage de la Ligne DIFFABS



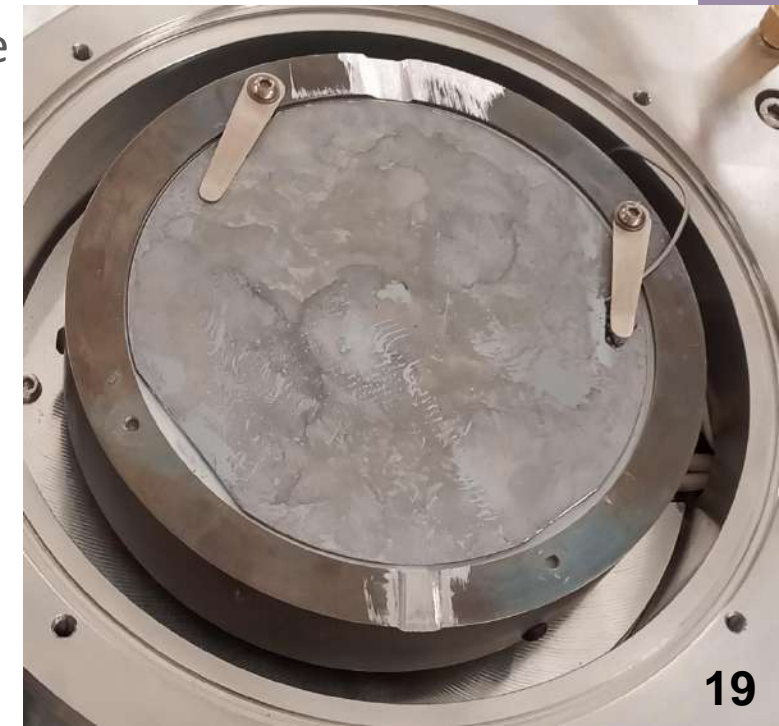
# Montage de la Ligne DIFFABS



# Calibration du Four sur Mesure avec Pt

## Calibration de la Température

- Échantillons de Référence en Platine :
  - Pt sur puce de Si : courbe du paramètre de maille du Pt en fonction de la température (SPMS)
  - **Pt on wafer Si** : Calcul de la température de surface grâce à l'expansion de Pt (SOLEIL Synchrotron) :
    - Température de consigne de la plaque chauffante réglée avec thermocouple en dessous
    - Température maximal limitée par le point de fusion du dôme (150 °C)
    - Plaque chauffante atteint facilement 735 °C, mais les pertes thermiques sont énormes



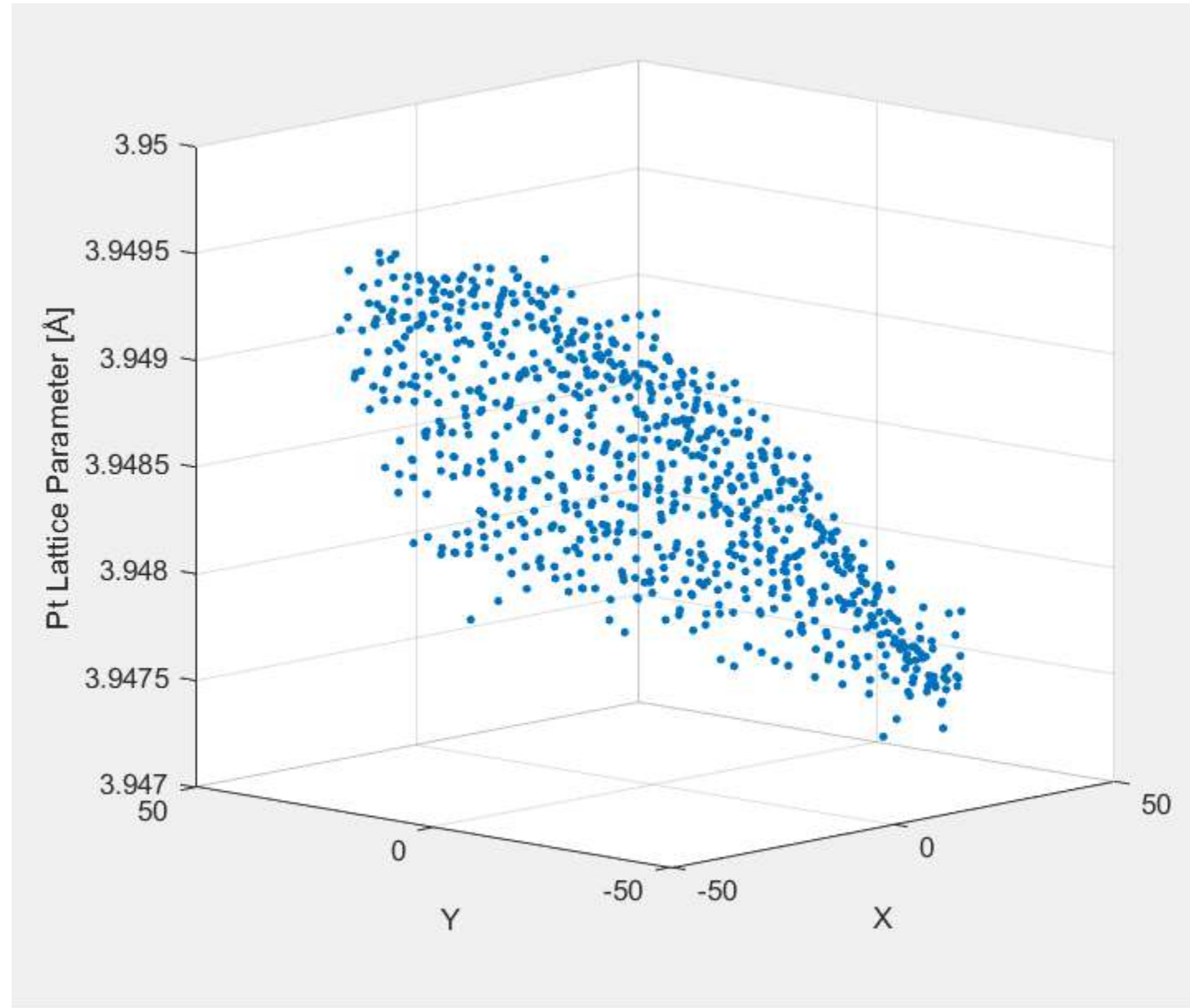


# Calibration du Four sur Mesure avec Pt

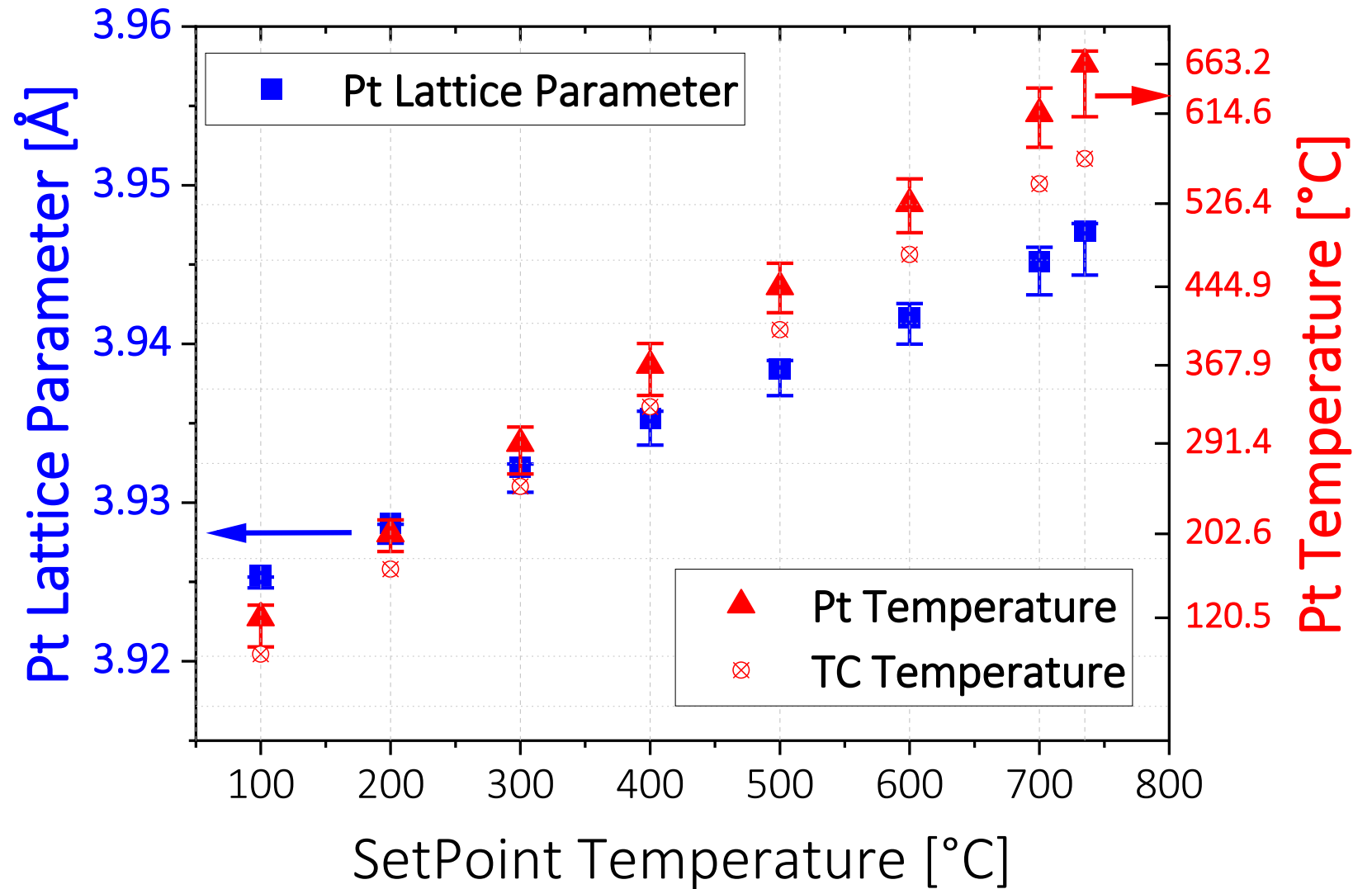
Cartographie des Paramètres de Maille du Pt à 735 °C

Chaque point est corrélé à une valeur de température:

$T_{ave}$ ,  $T_{max}$ ,  $T_{min}$



# Calibration du Four sur Mesure avec Pt







# Characterization

## Résolues e



Ellipsométrie  
Spectroscopique

⑩ Épaisseur des Dépôts

DRX

⑩ Paramètre de Maille  
Pseudocubique

XRF

⑩ Composition Élémental

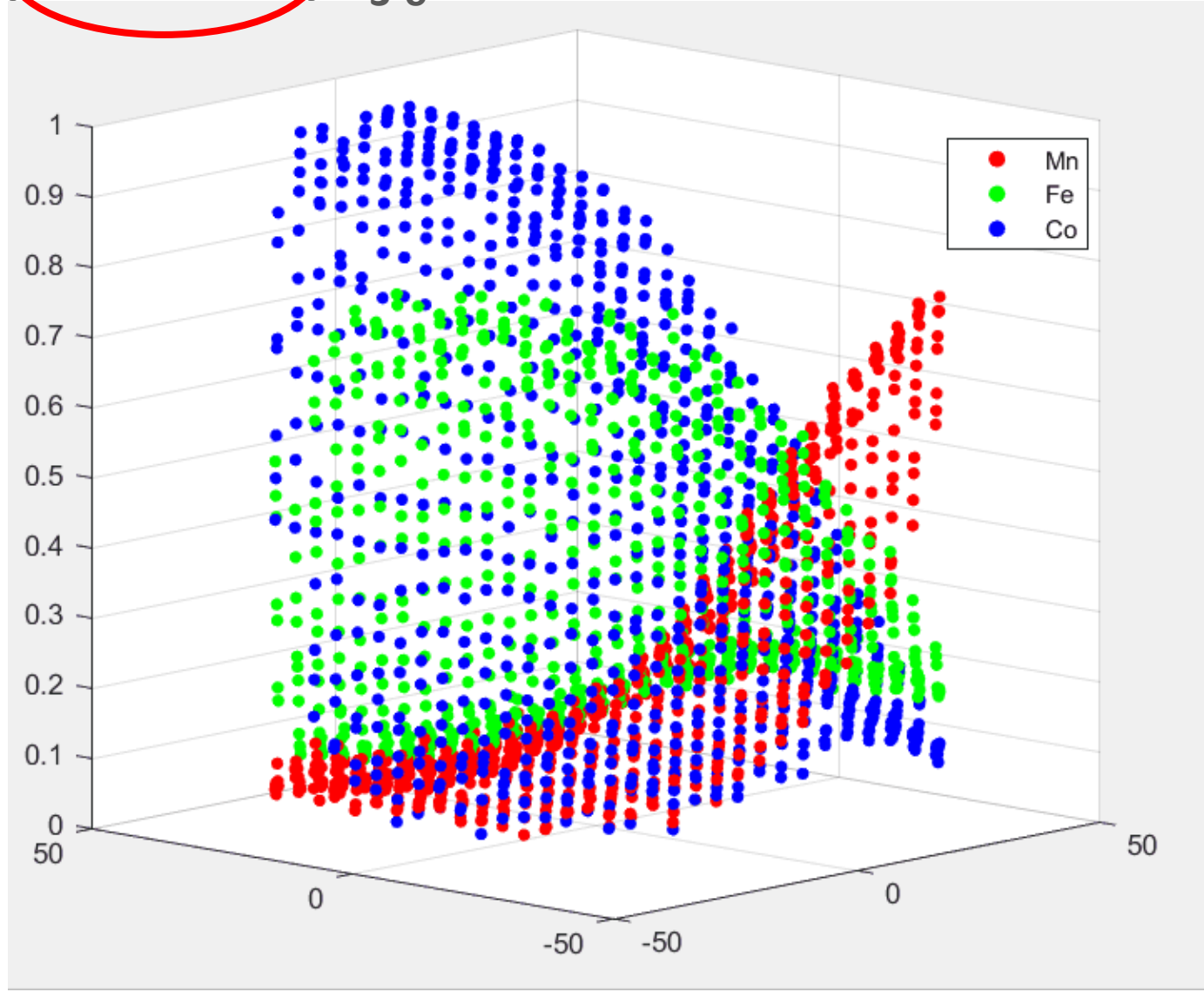


# XRF: Cartographie Mn, Fe, Co



Analyse quantitative de la distribution des éléments à température ambiante

Rapport relatif de l'intensité des pics de Mn, Fe, Co :  
Composition du dépôt





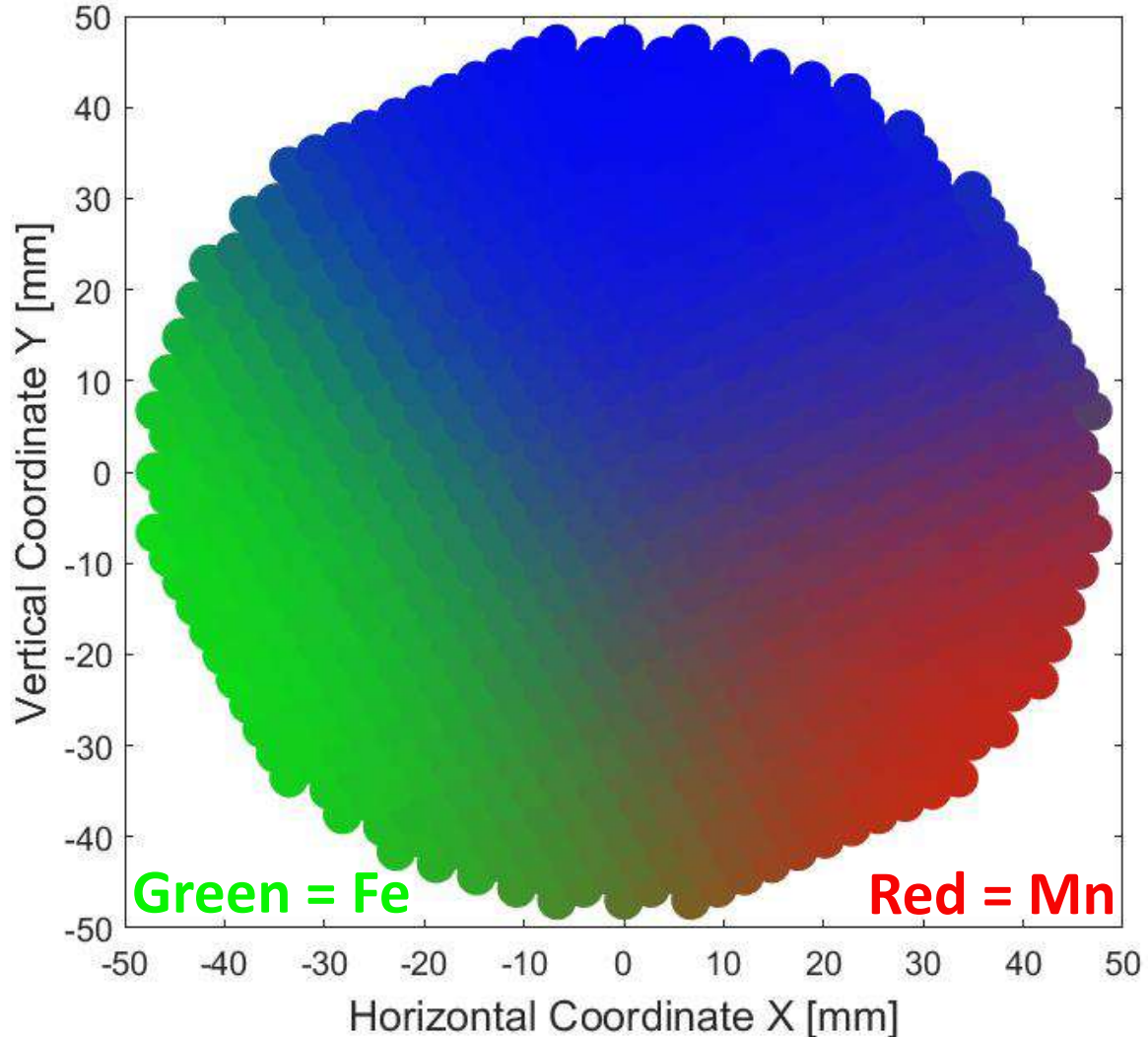
XRF:  
Cartographie  
Mn, Fe, Co



Analyse quantitative de la distribution des éléments à température ambiante

Rapport relatif de l'intensité des pics de Mn, Fe, Co : Composition du dépôt

Blue = Co



Green = Fe

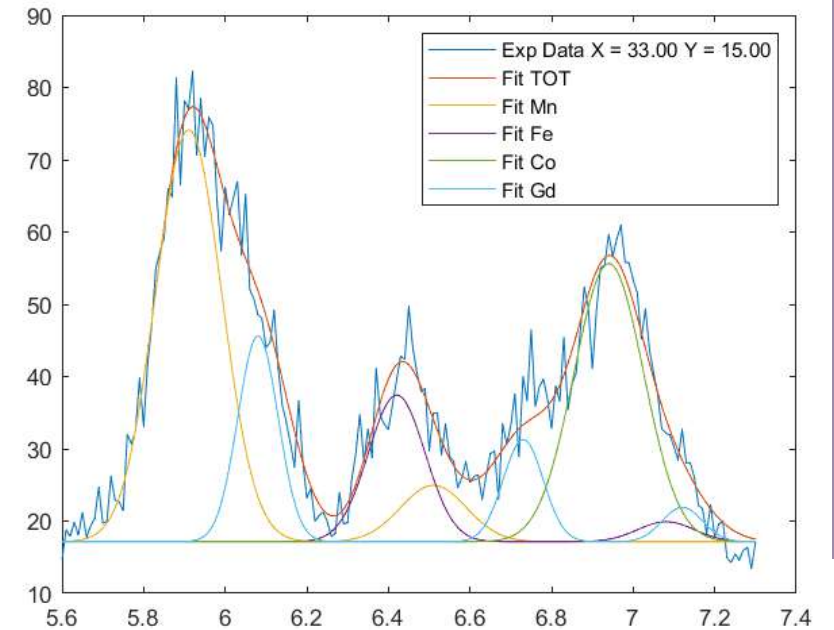
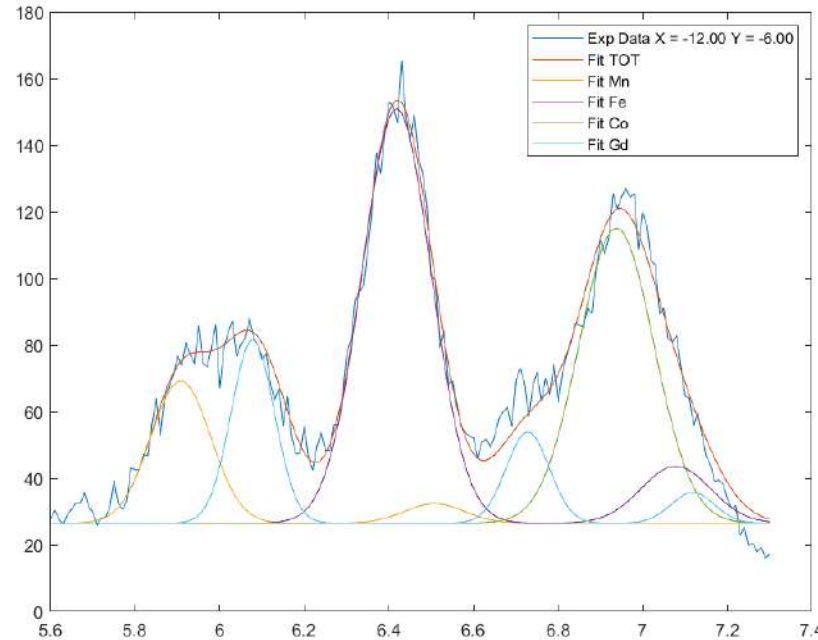
Red = Mn

# $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Co, Fe, Mn})\text{O}_{3-\delta}$ sur Couche Barrière $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

Derniers résultats sur un échantillon LSCFM déposé sur une couche barrière de CGO sur un substrat de YSZ monocristallin

Analyse des données compliquée par la présence de pics du Gd (lignes d'émission L) dans la gamme des pics du Co, Fe, Mn

XRF:  
Cartographie  
Mn, Fe, Co

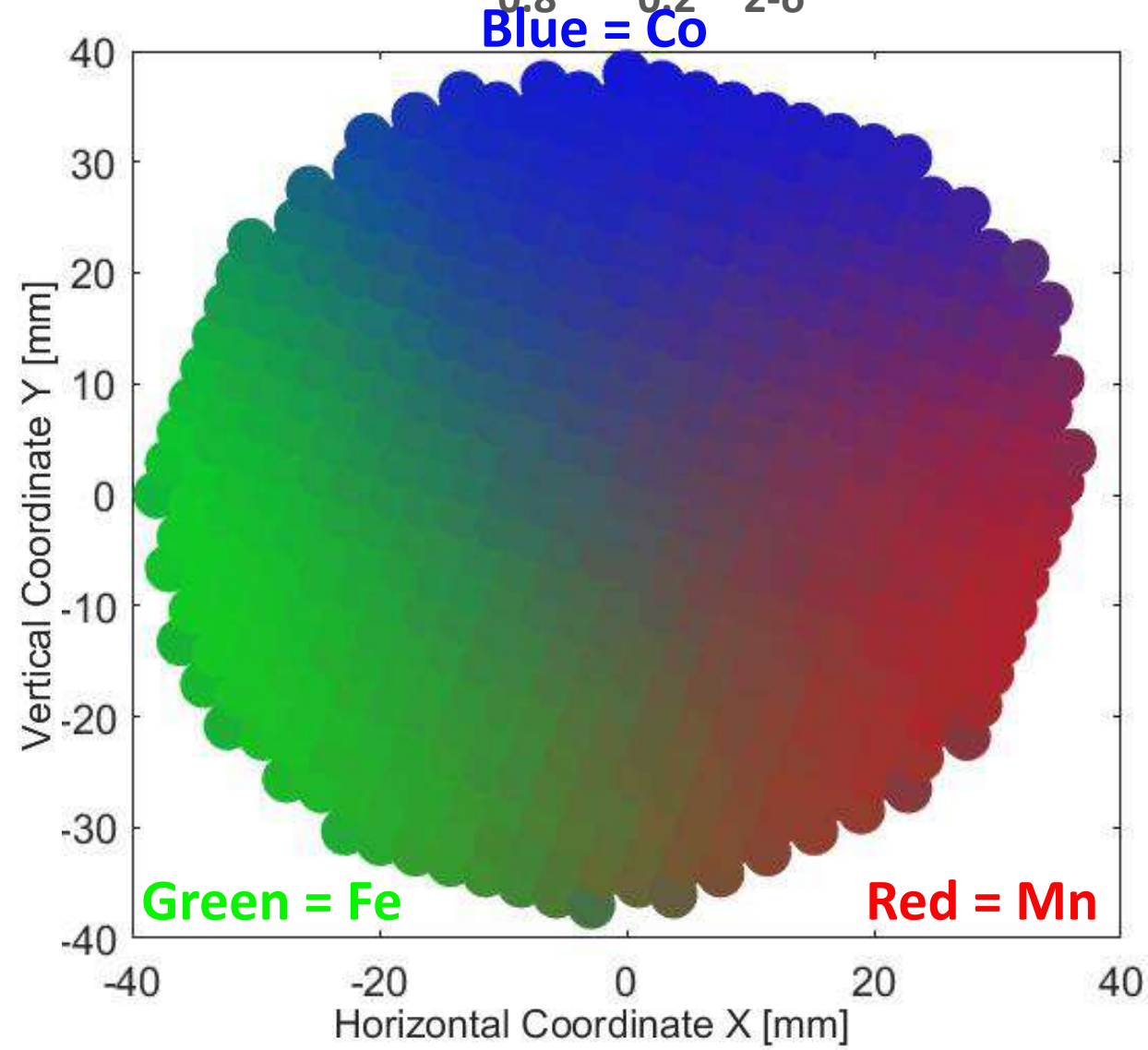




$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Co, Fe, Mn})\text{O}_{3-\delta}$  sur Couche Barriere  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

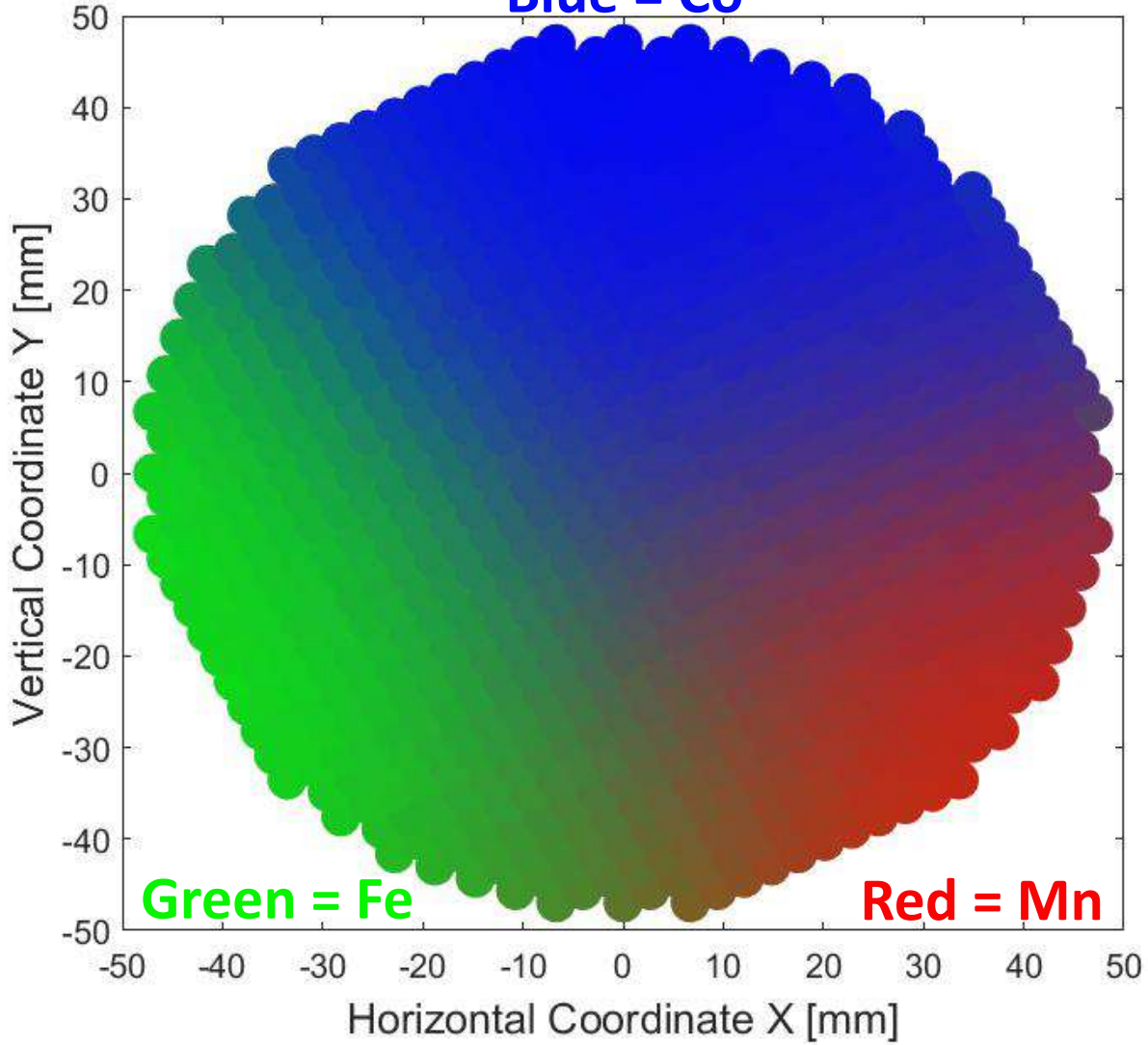
XRF:  
Cartographie  
Mn, Fe, Co

Graphique RGB  
avec les  
résultats de la  
composition du  
**Co, Fe, Mn**

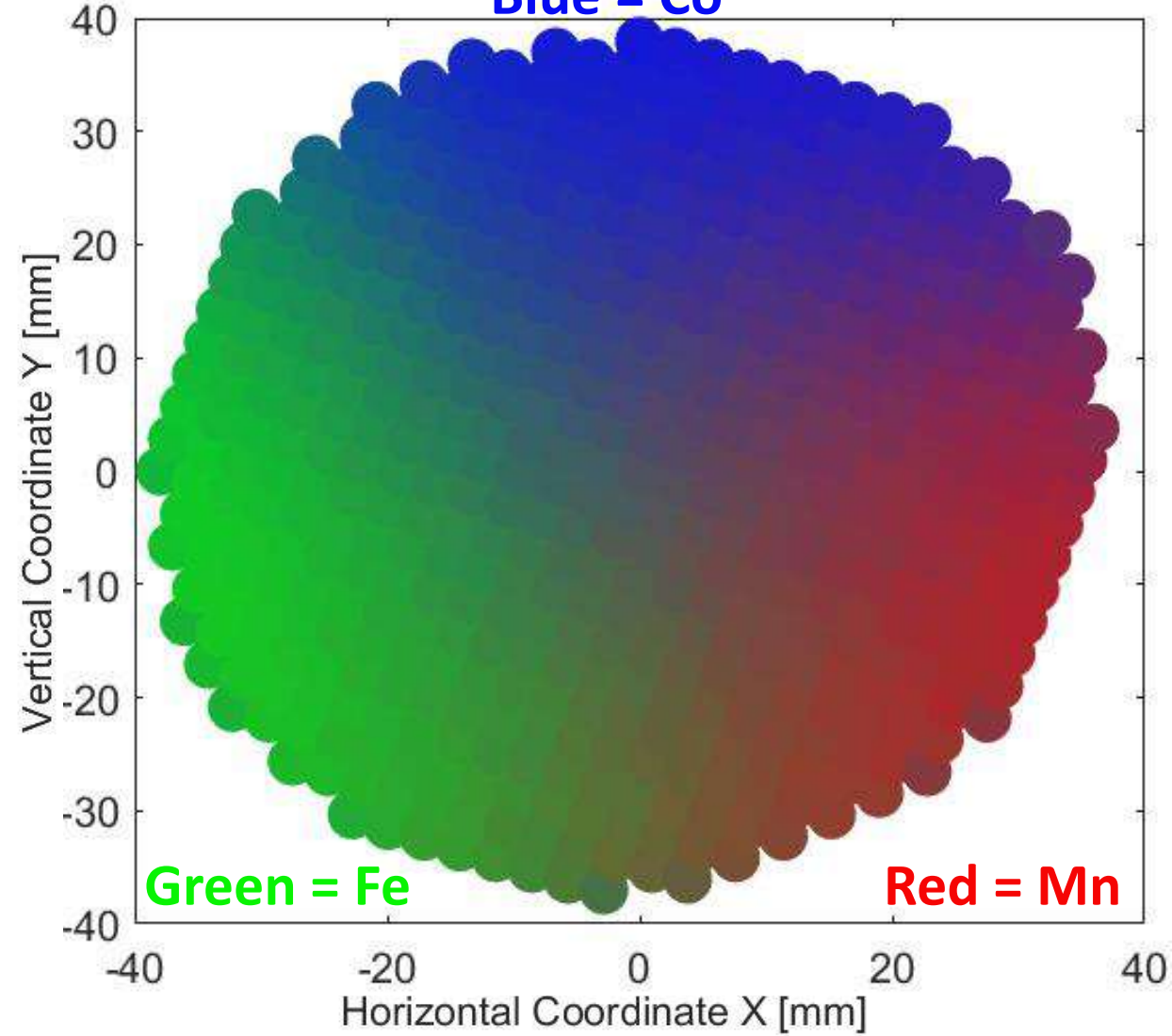


$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Co, Fe, Mn})\text{O}_{3-\delta}$  sur Couche Barriere  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

Blue = Co



Blue = Co





CentraleSupélec

# Conclusions & Développements Futurs



# Conclusions & Perspectives

- ❑ Bibliothèques Combinatoires Produit et Caractérisé en termes d'Épaisseur (Ellipsométrie), Paramètres de Maille (DRX) et Composition Élémental (XRF) à Température Ambiante
- ❑ Four sur Mesure Développé & Calibré pour DRX-HT
- Collection des Cartographies **XRF & DRX-HT** à SOLEIL (Juin 2023) sur les échantillons  $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Sn}, \text{Zr})_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
- Mesurément des **Propriétés Electrochimiques**

