

Optimisation des conditions de fonctionnement des cellules à base de céramiques à conduction protonique

Paul Pers, Anna Marsicano et Gilles Taillades

Saint Gilles 25-05-2023



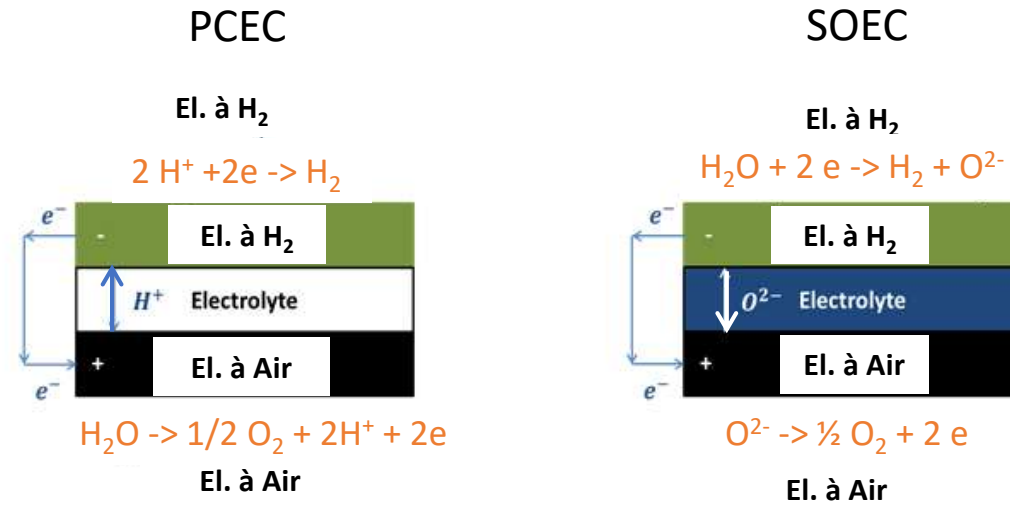
The French Research network on Hydrogen energy

H_2

3^{ème} REUNION PLENIERES de la Fédération HYDROGENE (FRH2) du CNRS

22 -26 mai 2023
Saint-Gilles (La Réunion)

The image shows a promotional graphic for a hydrogen energy event. On the left, there is a large 'H₂' symbol and the text 'The French Research network on Hydrogen energy'. In the center, there is a photograph of a mountainous landscape. On the right, there is a blue box containing the text '3^{ème} REUNION PLENIERES de la Fédération HYDROGENE (FRH2) du CNRS' and '22 -26 mai 2023 Saint-Gilles (La Réunion)'.



Avantages et ...défis

Production hydrogène :	Pur (humidifié en SOEC)
Température de fonctionnement	500-600°C vs 700-800°C en SOEC (moins de dégradation, démarrage à froid plus rapide)
Electrode à H ₂	Faible dégradation, porosité minimale (risque de réoxydation en SOEC)
Electrolyte	Potentiellement réactivité vs chrome (Ba)
Electrode à Air	Idéalement des TCO

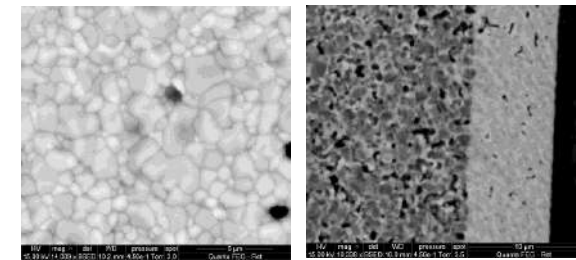
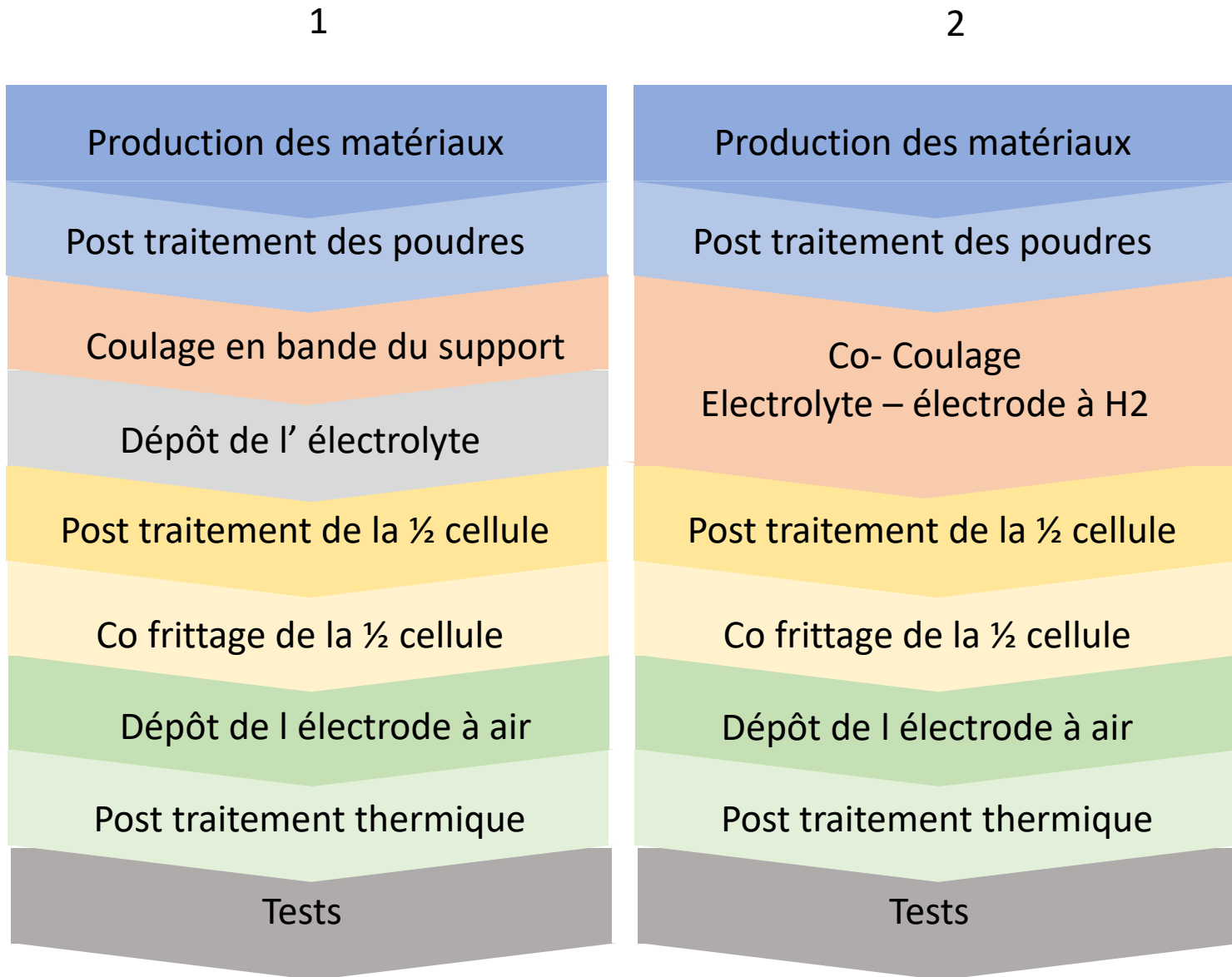
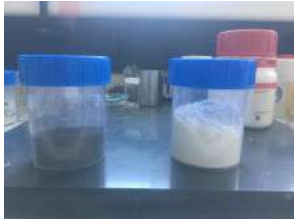
Topic

1. Activation des cellules et cycles de marche-arrêt
2. Réversibilité (Cyclage du mode pile à combustible au mode électrolyse)
3. Conditions de fonctionnement en mode électrolyse
 - Effet de la pression partielle d'eau
 - Effet potentiel de travail
 - Effet de la température sur la durabilité et les performances des cellules

Cellules basées sur BZCY

Cell1 BZCY18/SmBSCF	Activation start and stop
Cell 2 BZCY18/PBSCF-BZCY18/PBSCF	Réversibilité
Cell 3 BZCY18/ $\text{LnNi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-d}$	} T, pH_2O , V
Cell 4 BZCY27/PBSCF	

Maitriser toutes les étapes de la production des matériaux à la cellule



Setup



Banc Fiaxell → Système non étanche et ouvert

Deux possibilités d'alimentation en eau

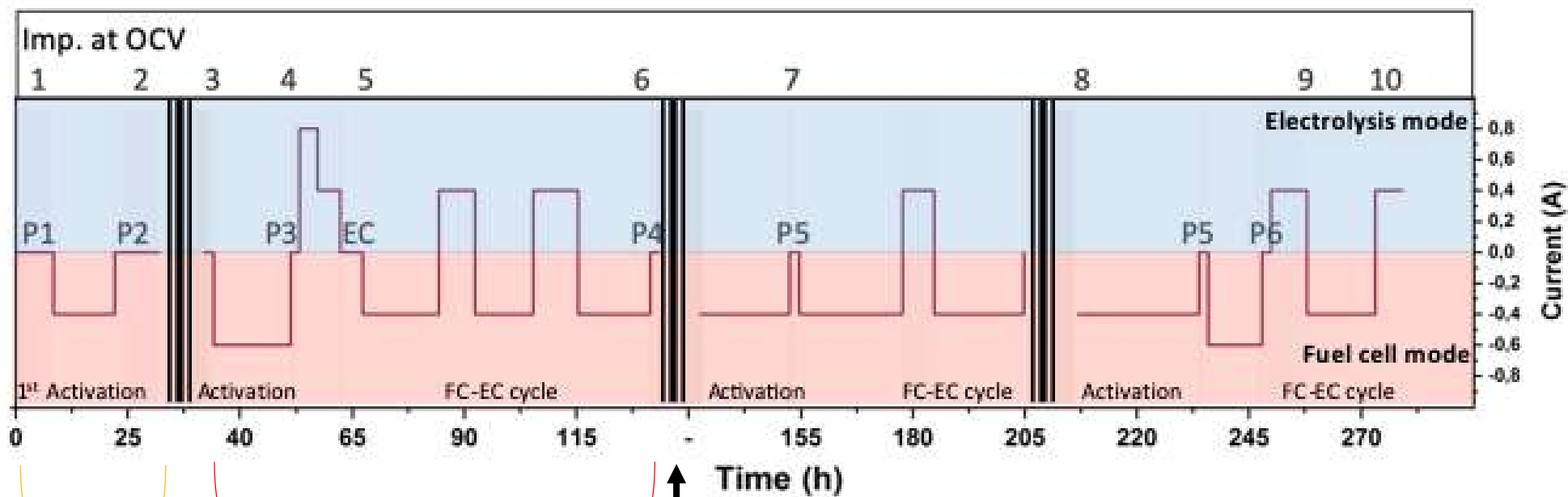
- 3% par Barbotage
- Pourcentage supérieur par introduction d'eau dans le banc par un capillaire à l'aide d'une pompe péristaltique, Air comme vecteur



Fiaxell test setup

Activation des cellules et cycles de marche-arrêt

Cell1 BZCY18/SmBSCF



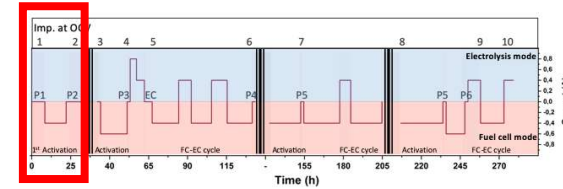
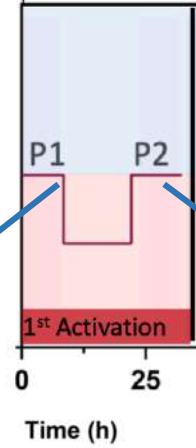
Activation

Cyclage

3 Stop and Start

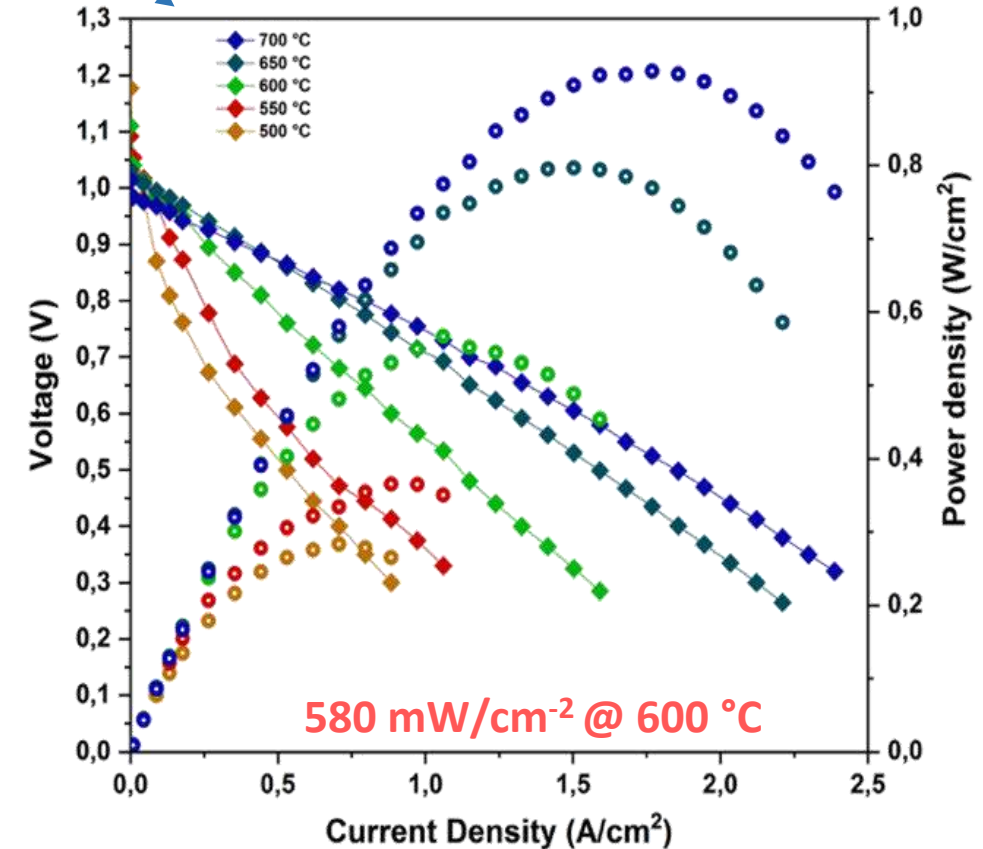
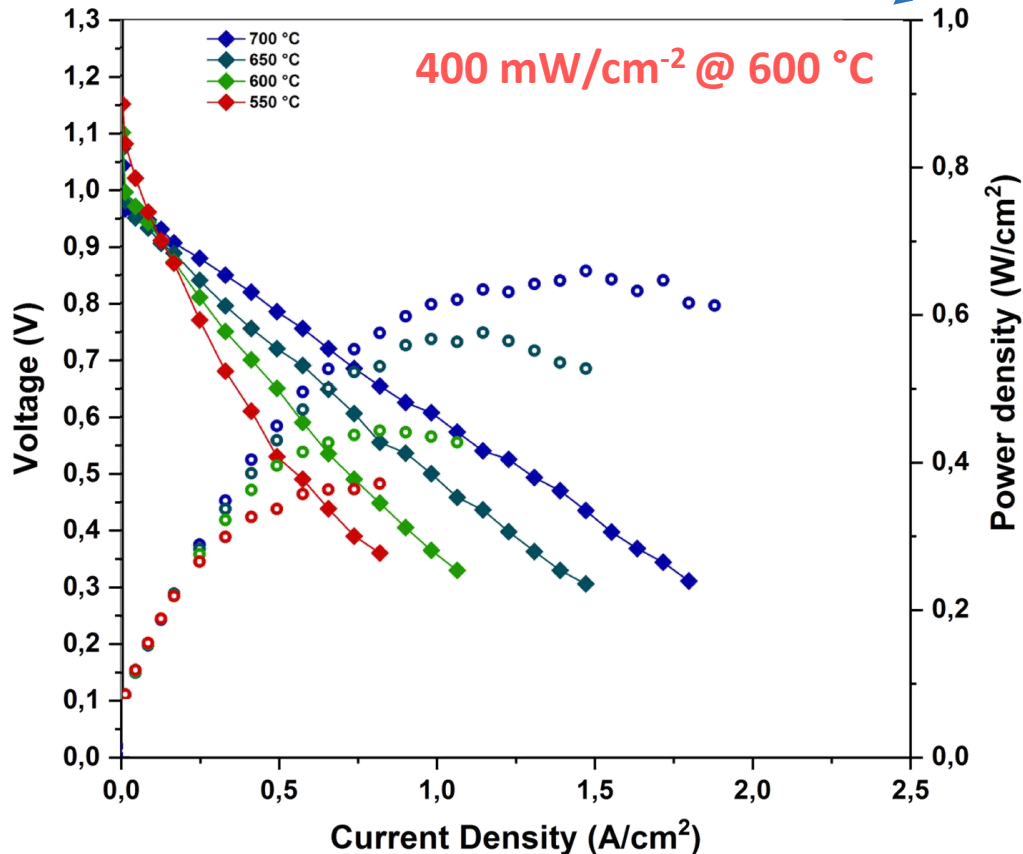
Protocole de démarrage

- 14 h montée en température à 700 °C (0 mA) – ArH₂ /Air
- Stabilisation à 700 °C pendant 3h à ~ 0.65 V – H₂ /Air
- Première polarisation en température (P1)



Phase d'activation

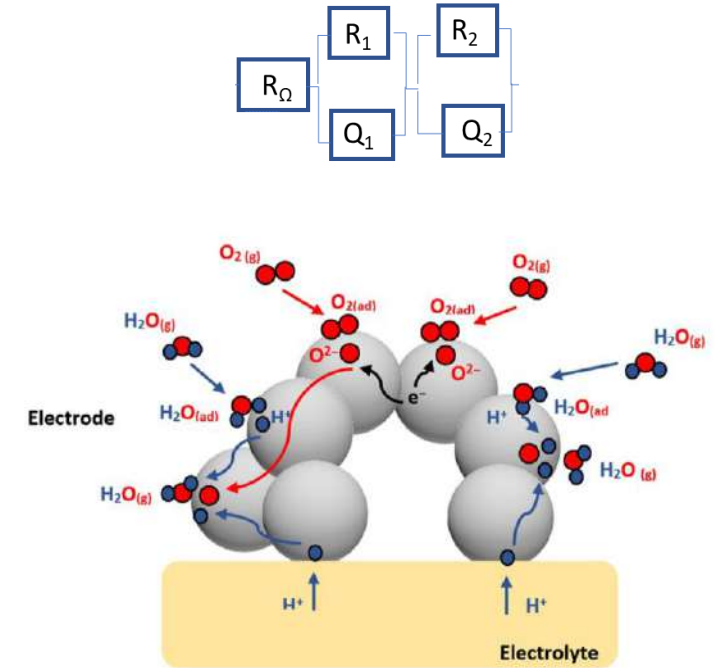
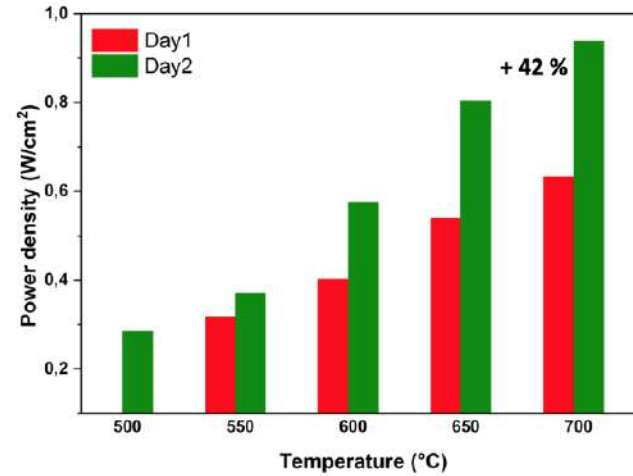
- 15 h à 600 °C et ~ 0.65 V – H₂ /Air
- Puis seconde polarisation en température (P2)



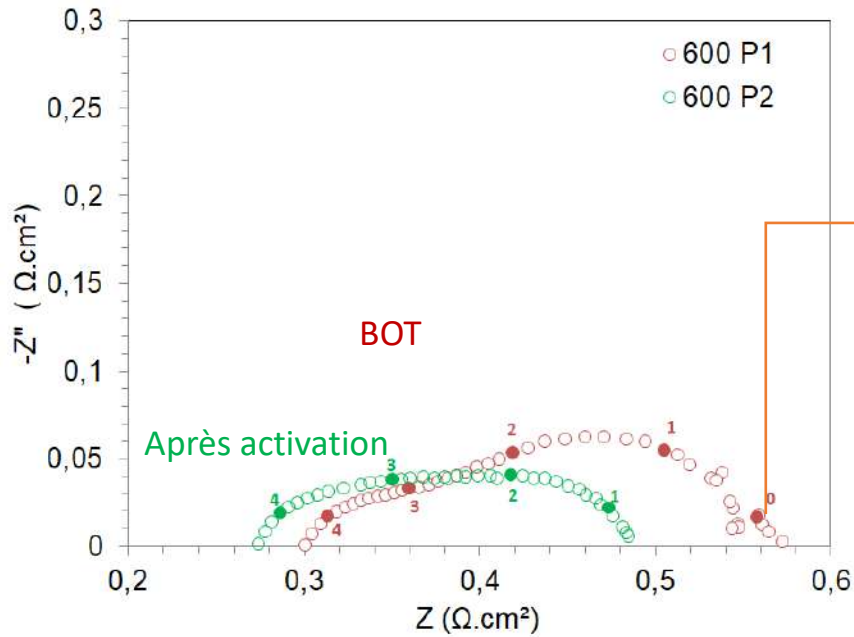
Augmentation des performances

400 mW/cm² à 600°C

580 mW/cm² à 600°C



La contribution LF disparaît après l'activation
 → Meilleure diffusion des gaz
 → Activation de l'électrode à air

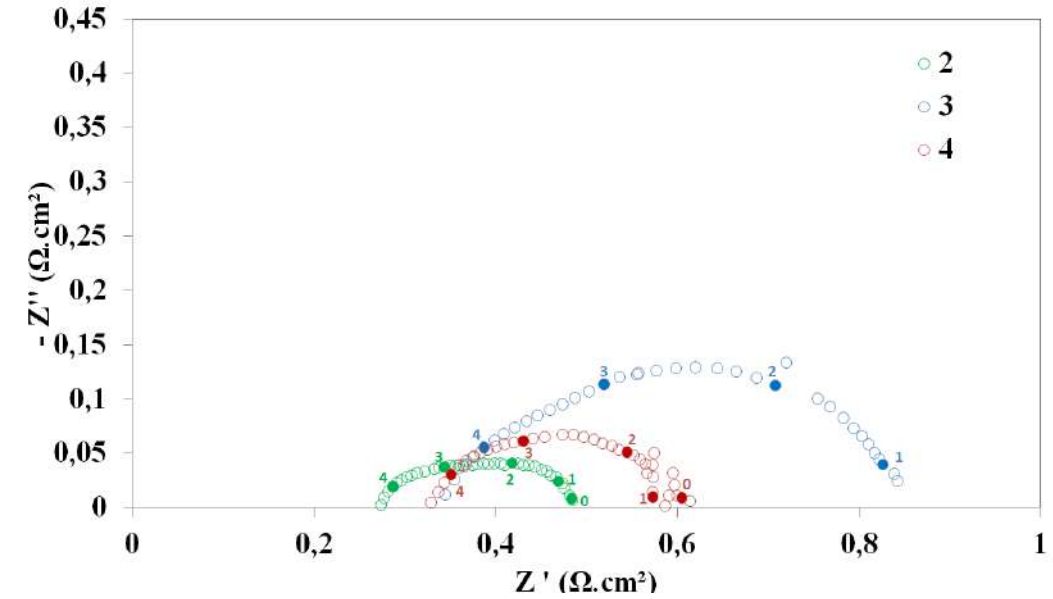
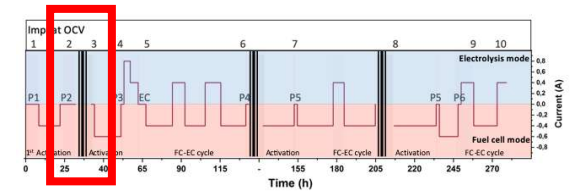


Réactions de surfaces

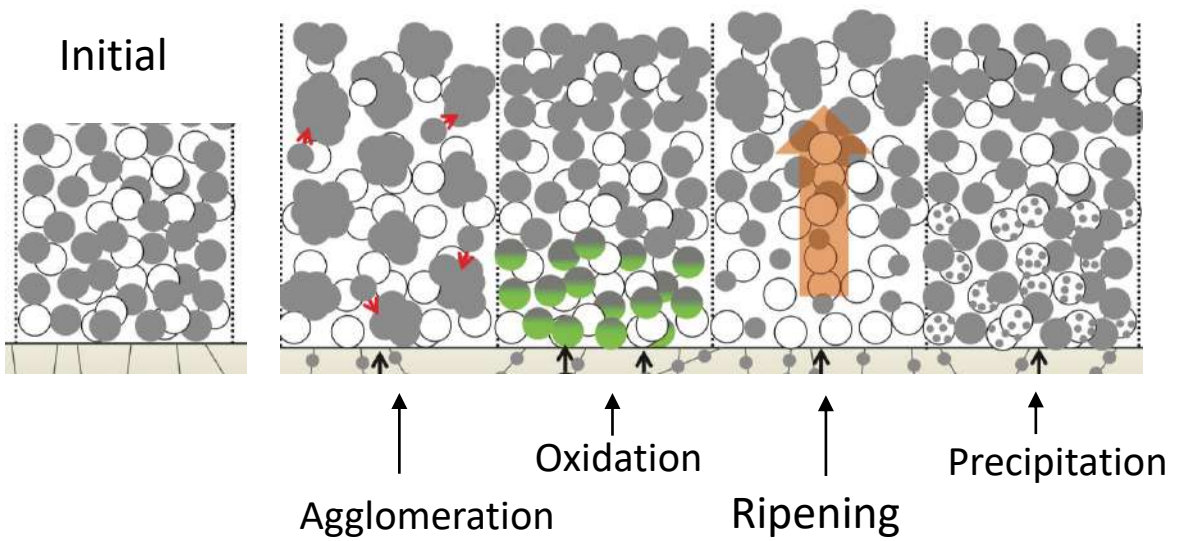
	R _{ohm} (Ω cm ²)	HF - R ₁ (Ω cm ²)	MF - R ₂ (Ω cm ²)
1 BOT	0.30	0.07	0.18
2 Après activation	0.27	0.09	0.10

Arrêt démarrage Cell1 BZCY18/SmBSCF

- Simulation d'arrêt d'urgence sous Ar/5%H₂ et air
- Redémarrage rapide : 3 heures pour 600°C sous Ar/5%H₂ et air

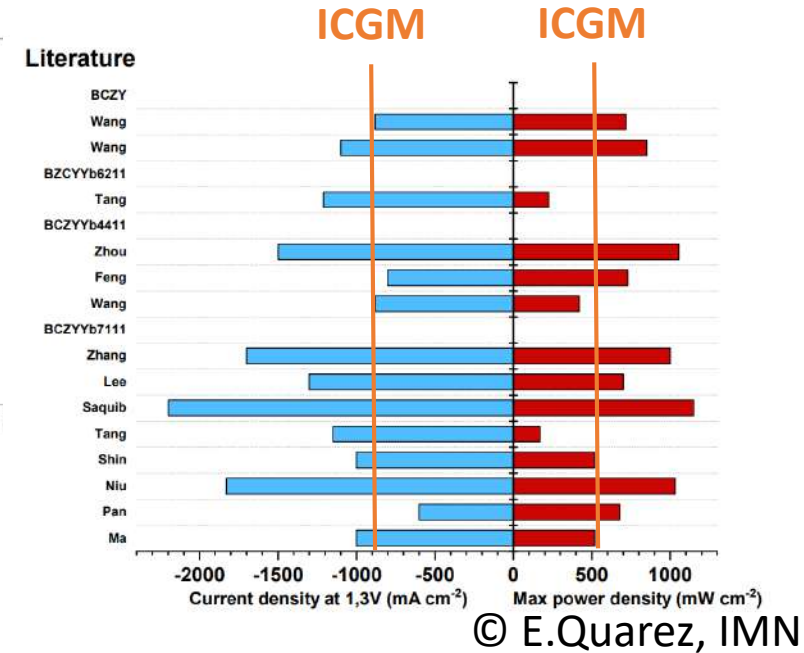
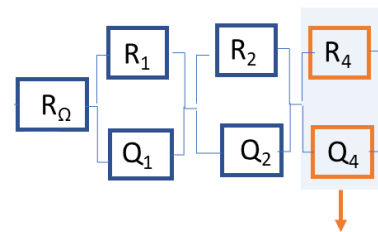
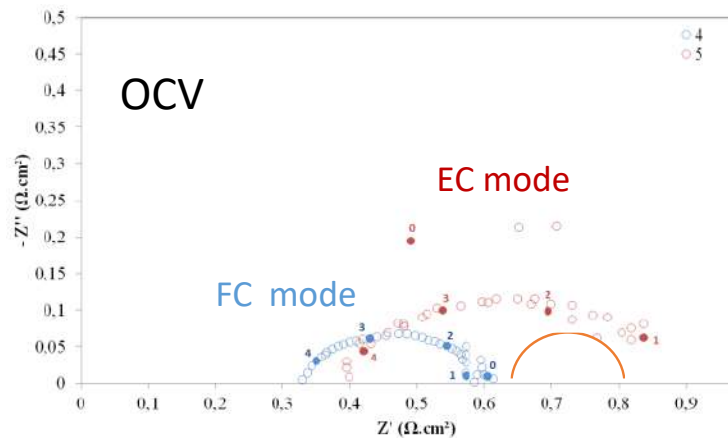
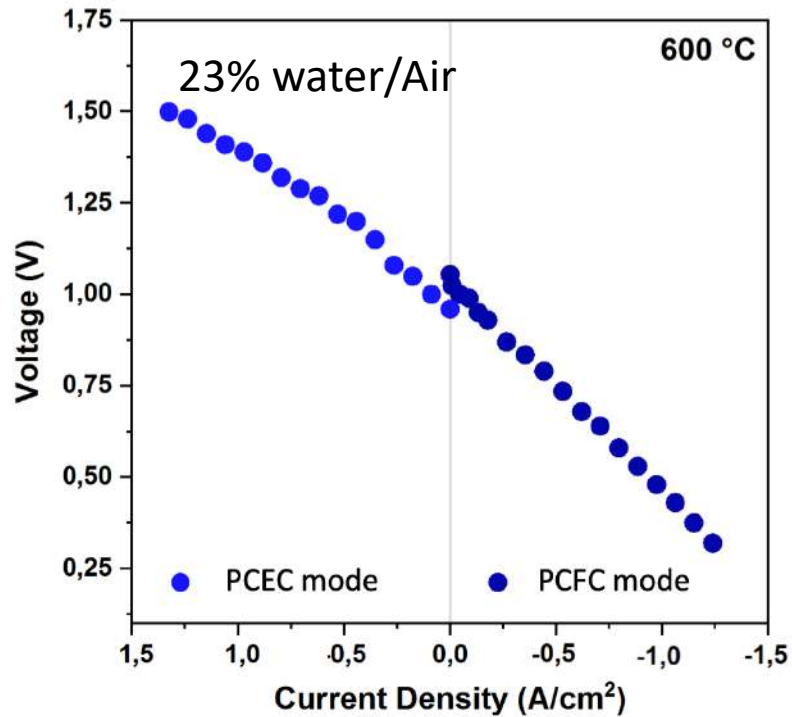
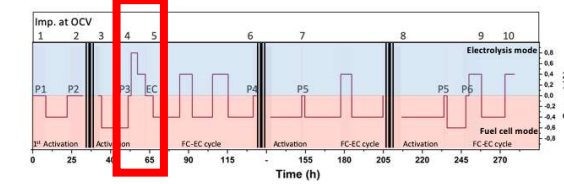


- Irréversibilité, perte R_Ω
- Variation de la polarisation avec une hystérésis



	R _{ohm} (Ω cm ²)	R _{pol} (Ω cm ²)	R _{tot} (Ω cm ²)
2 Avant arrêt	0.27	0.48	0.21
3 Après redémarrage	0.34	0.84	0.51
4 Après ré-activation	0.33	0.60	0.28

Reversibilité EC FC Cell1 BZCY18/SmBSCF

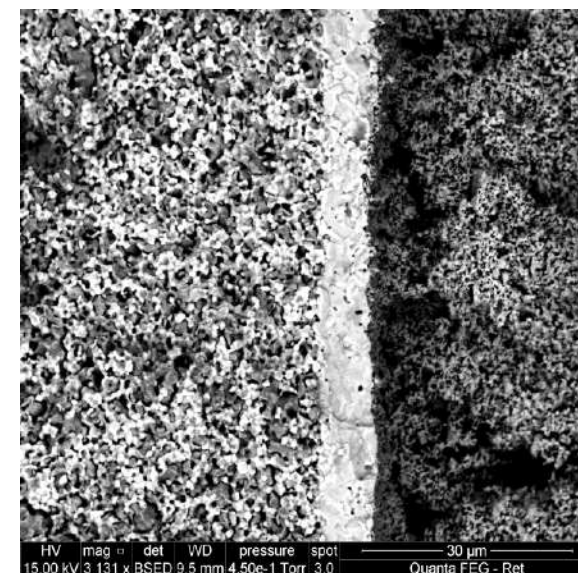
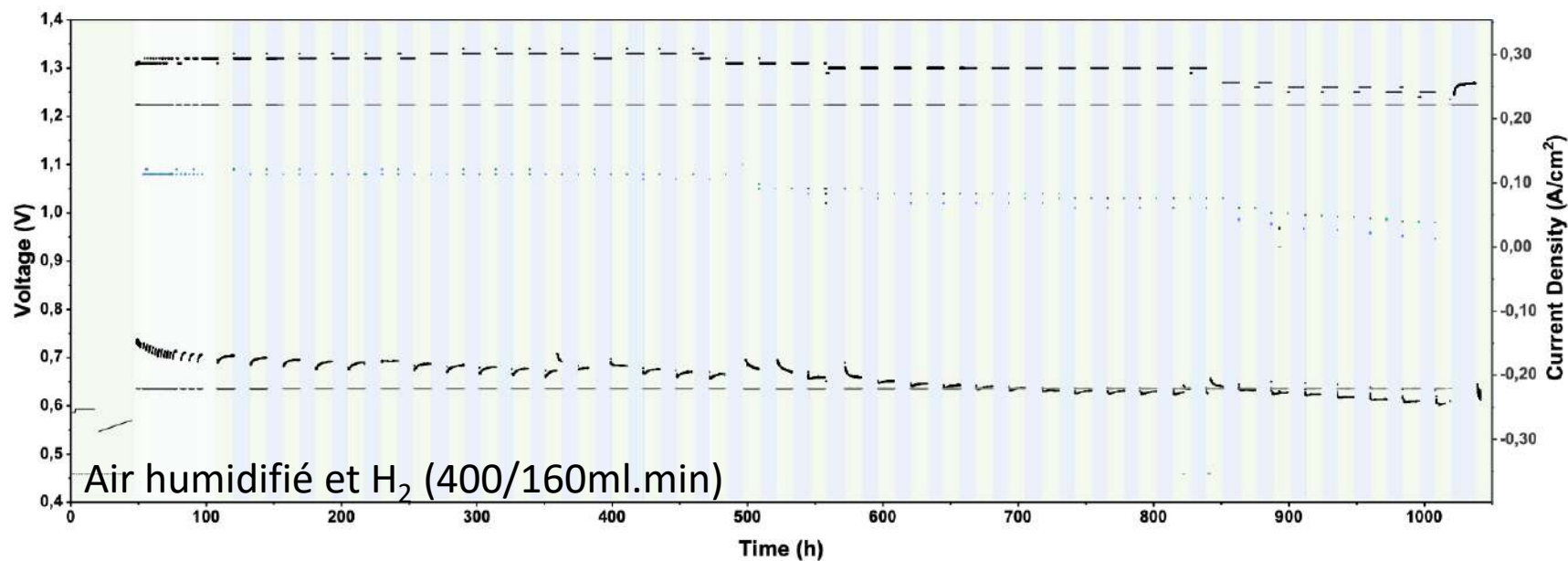


© E.Quarez, IMN

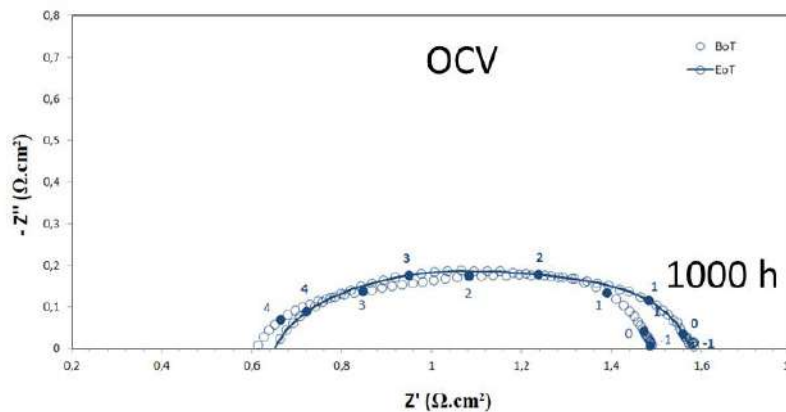
- SmBSCF 0,850 A.cm⁻²
- Bonne réversibilité et performance

- Nouvelle contribution LF - 1 F/cm²
- Adsorption et diffusion de l'eau
- Systèmes très compétitifs par rapport aux autres technologies
- 90% des cellules avec une surface de l'électrode à air inférieure à 0,5cm²

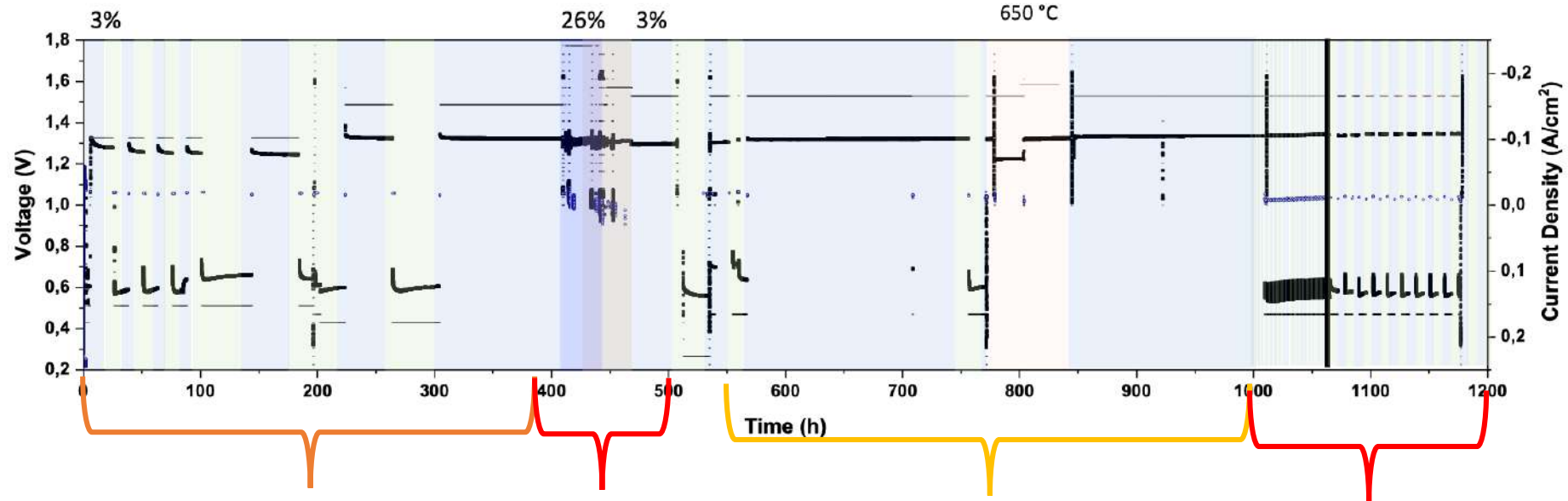
BZCY18/PBSCF-BZCY18/PBSCF



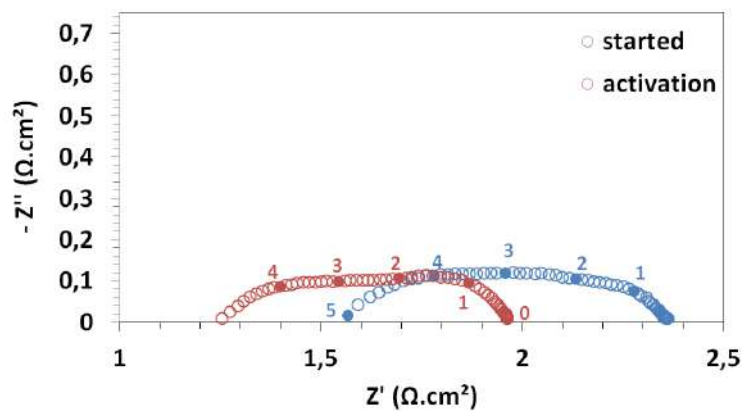
- Une phase d'activation de 48h
- 3 cycles de 0,5h
- 11 cycles de 1h
- 3 cycles de 3h
- 39 cycles de 12h
- > 1000 h



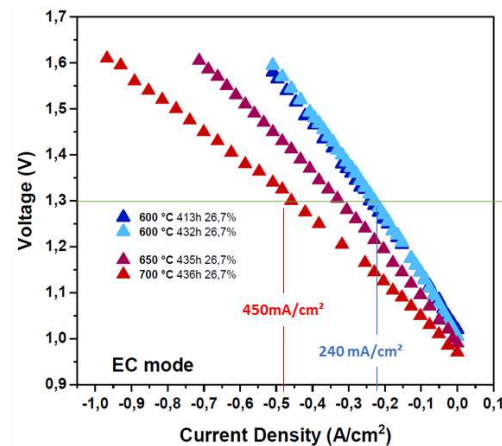
- Stabilité difficile à chiffrer
- Diminution de l'OCV après 500 heures (setup?)
- Caractéristiques électriques stables



Activation Température et %H₂O Stabilité vs Température Cycle rapide



- Confirmation de l'importance d'une phase d'activation



-Augmentation sensible des performances avec la température, les PCEC peuvent fonctionner à HT !

T °C	Time	time	/kh	V	
600	550	760	0.03	1.3	
650	778	805	0.09	1.22	
650	805	845	0.21	1.3	
600	845	1010	0.05	1.3	
600	1010	1065	0.017	1.3	Cycling 6h
600	1095	1175	0.11	1.3	Cycling 1h
-600--	200	1175	0.013	1.3	Overall

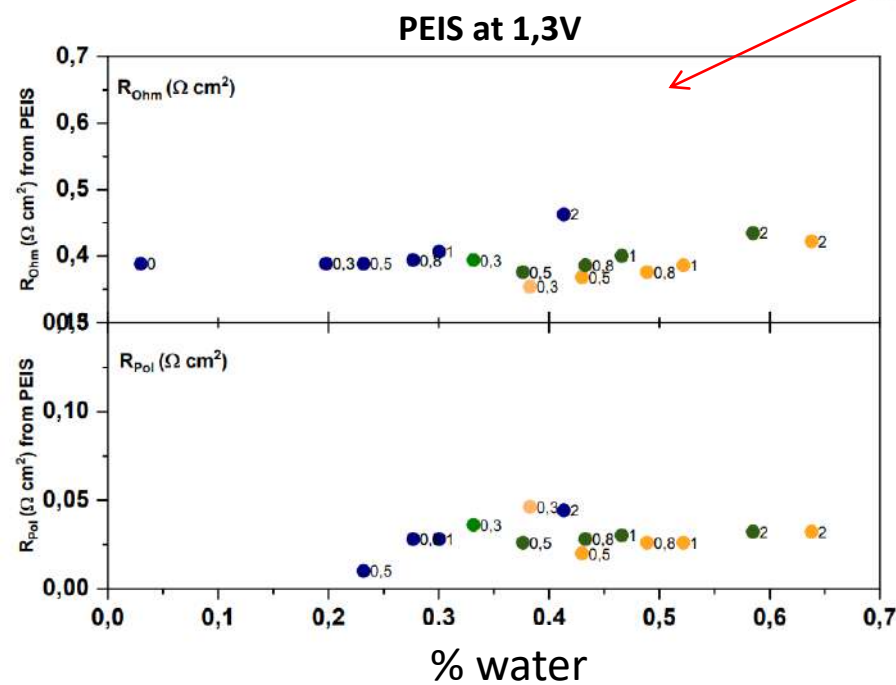
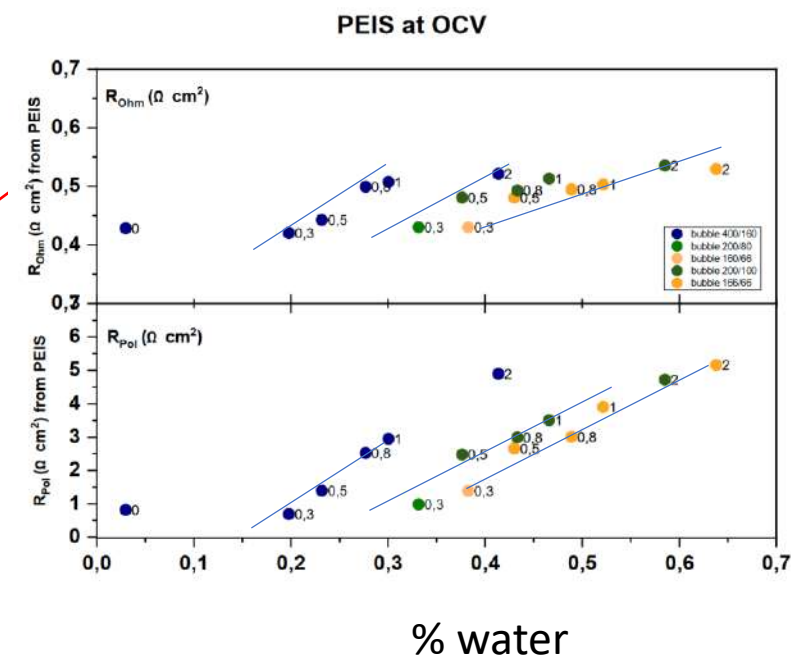
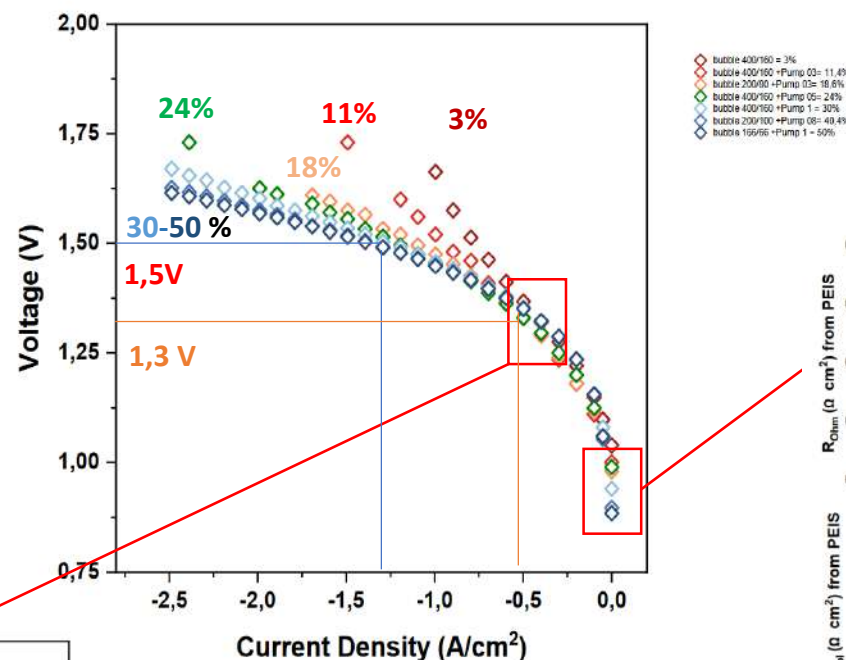
- OCV pratiquement stable
- Très faibles taux de dégradation
- Dégradation accélérée à HT et lors de cyclages court

Effet de la pH₂O

Cell 4 BZCY27/PBSCF

● 400/160
● 200/80
● 160/66
 Flux Air /H₂

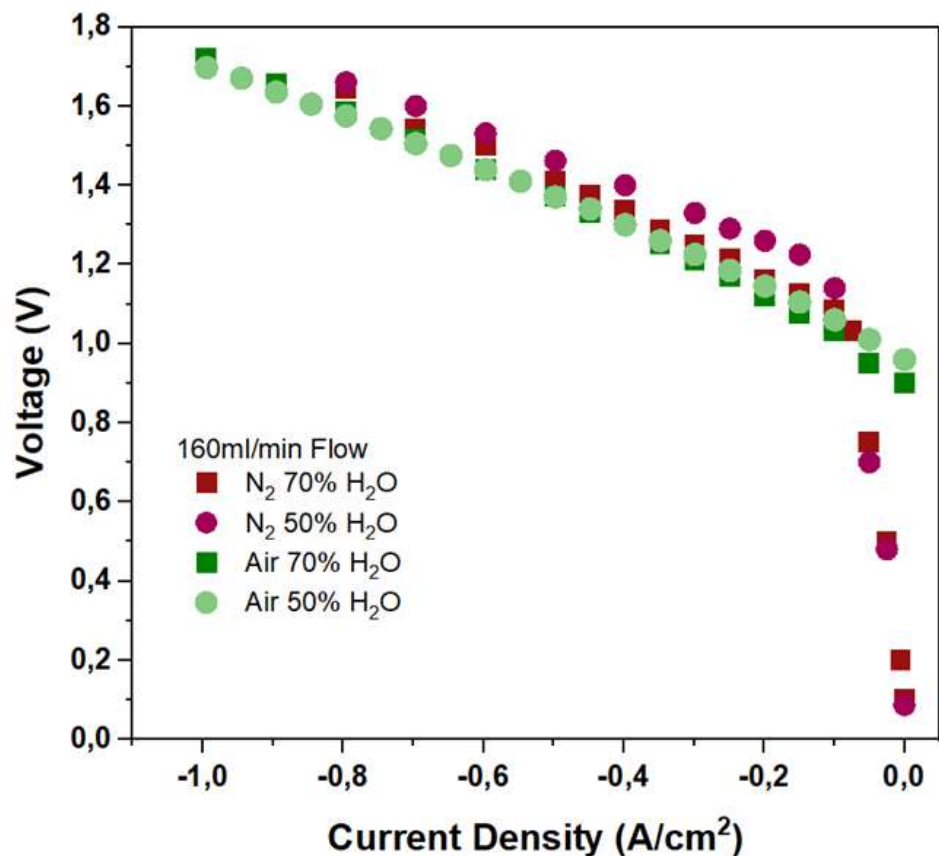
- Jusqu'au thermo-neutre peu d'effet de la pH₂O sur les performances
- Augmenter le V augmente sensiblement les performances
- Facteur entre 2 et 3 de 1,3 à 1,5V
- Dans nos conditions opératoires peu de gain pour pH₂O > 40%



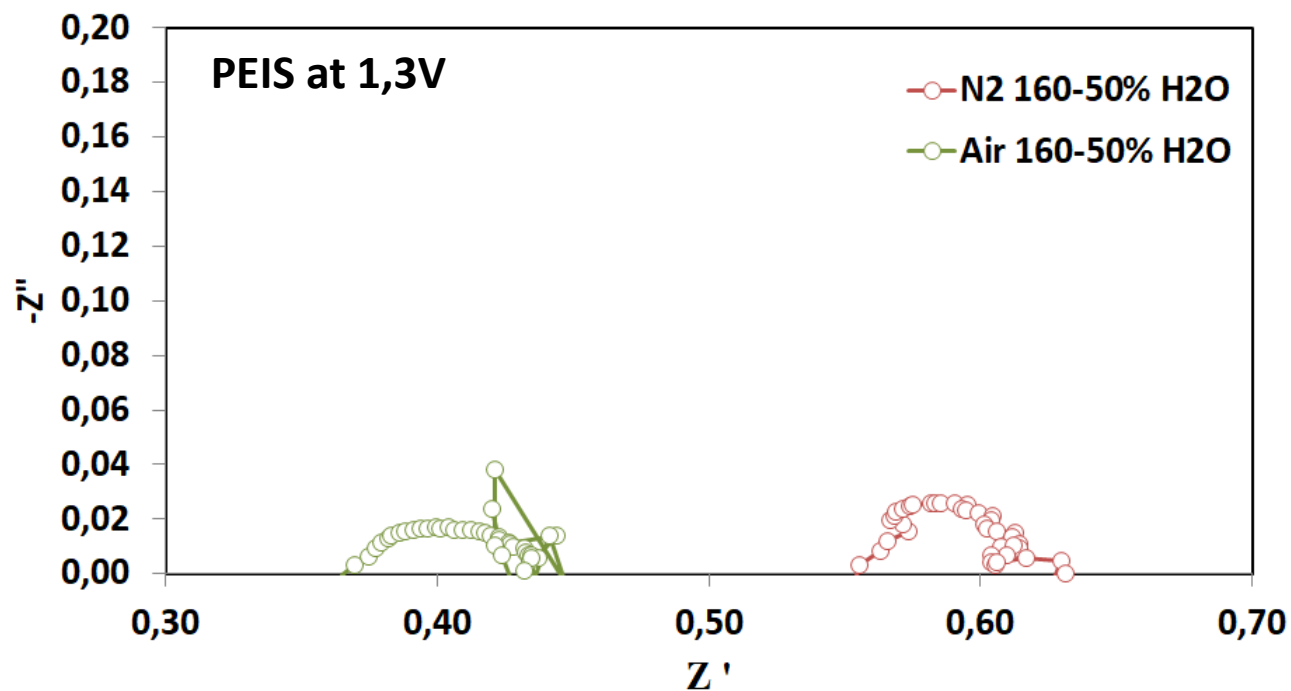
- L'ASR ohmique est quasiment constant en fonction du % d'eau à 1,3V et augmente à l'OCV
- L'augmentation de l'ASR de polarisation à l'OCV est attribuée au « noyage » de l'électrode à air
- Sous courant l'ASR de polarisation est extrêmement faible 0,05 Ohm.cm²

La nouvelle formulation de l'électrode à air est très performantes en mode électrolyse
 Dans nos conditions expérimentales une alimentation 30% est suffisante

Quel est l'effet de la nature du gaz vecteur ?



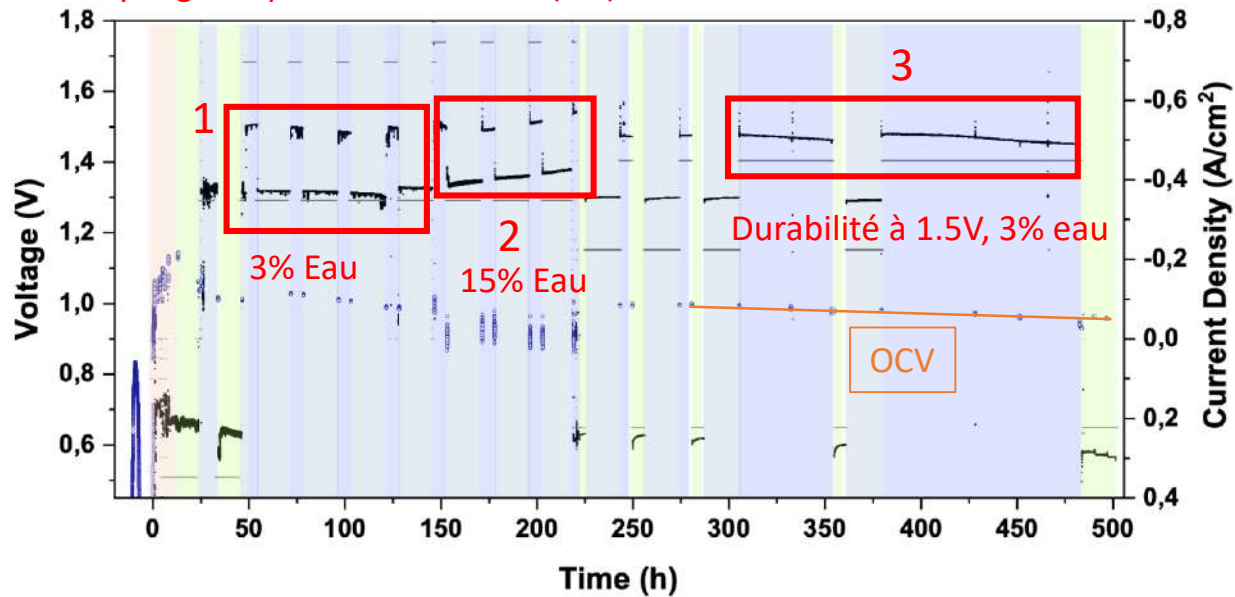
OCV sous N₂ eau proche de Zéro
Potentiel toujours supérieur sous N₂



- Forte augmentation de la resistance ohmique (*2) sous N₂, spectres d'impédance difficilement interpretables (HF et LF)
- **Opportunité de travailler sous air humidifié ou sous flux d'air en mode PCEC**

Effet du potentiel 1/2

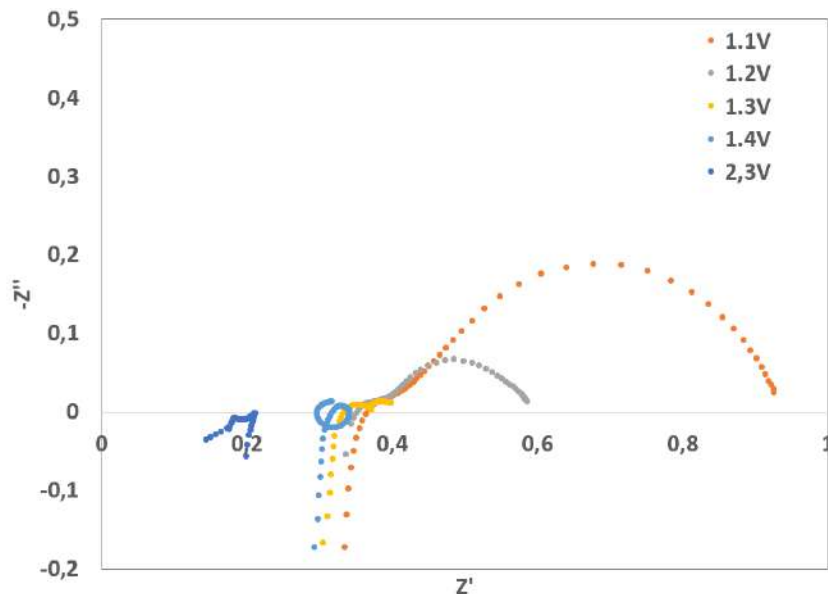
Cyclage en potentiel 1.3-1.5V (3%)



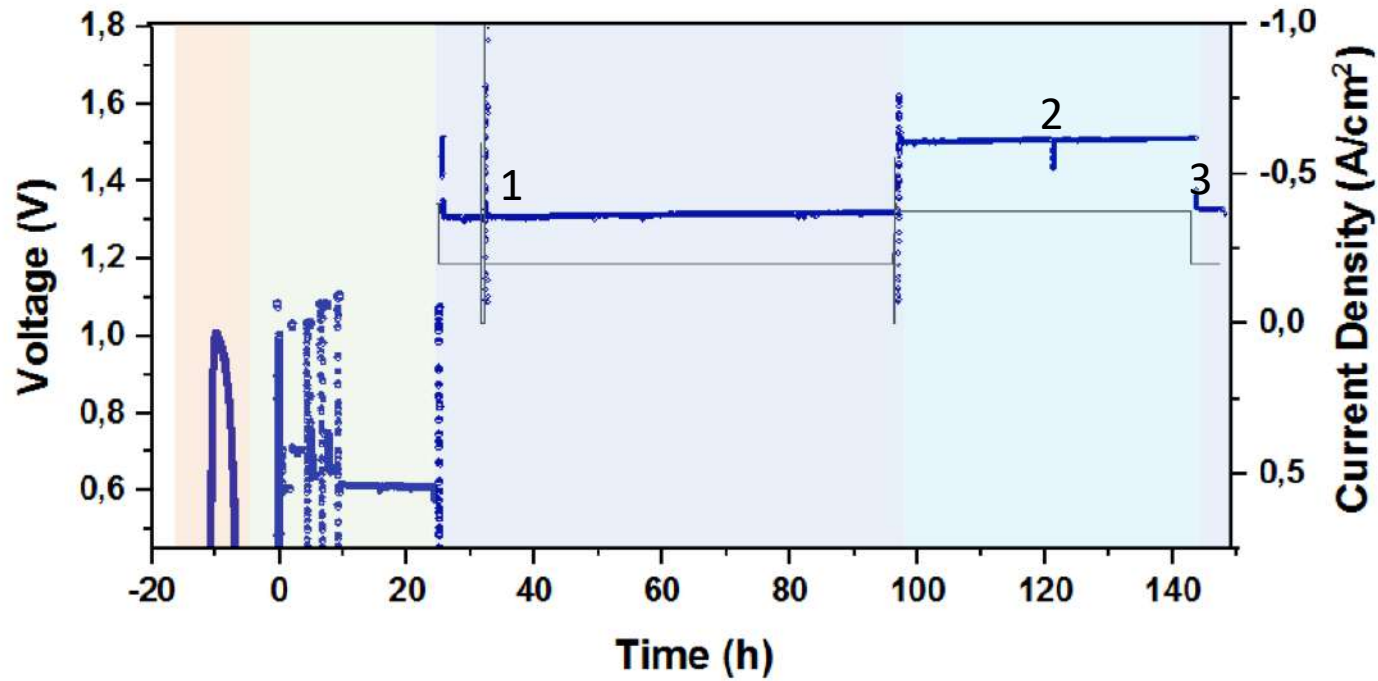
- 1 : Cyclage en potentiel possible
- 2 : Dégradation sous plus forte pH₂O

Deux problématiques

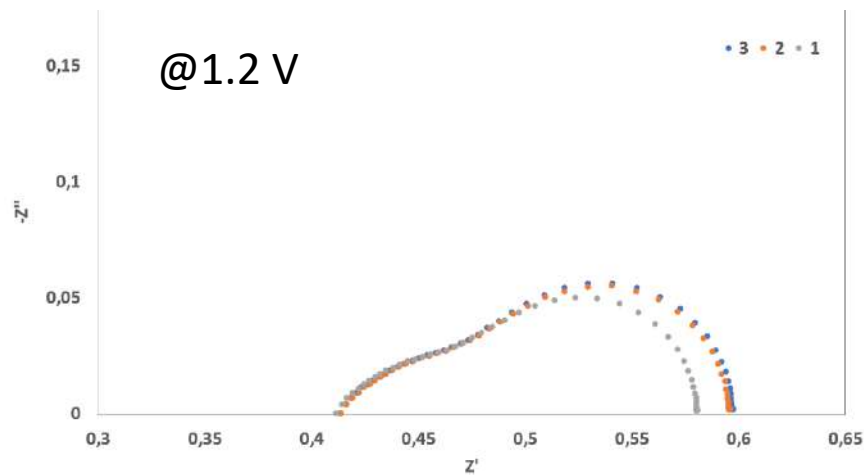
- Variation de l'OCV vs dégradation (diminution du potentiel en EC n'est pas une amélioration des performances mais liée à une diminution de l'OCV)
- Allure des spectres d'impédance à haut potentiel
.....Armelle, César, Fabrice..



Effet du potentiel 2/2



Cyclage entre 1.3 et 1.5V



- ASR Ohmique constant
- Légère augmentation de la contribution de polarisation liée à la dégradation de la cellule
- **Les PCEC peuvent travailler à des $V > V_{TN}$**

Réactivité vis à vis du chrome / electrolyte et electrode à air

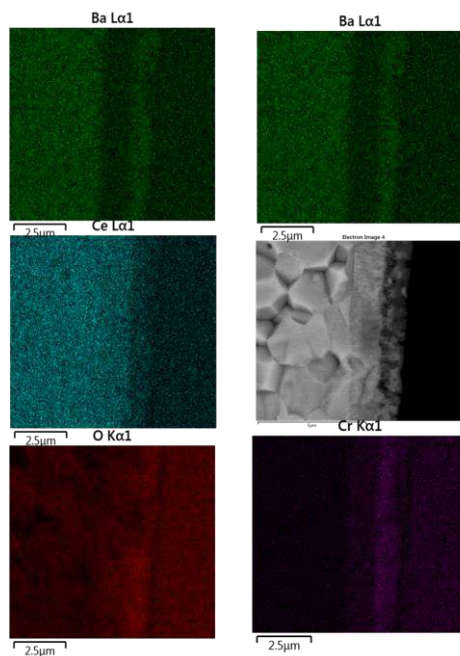
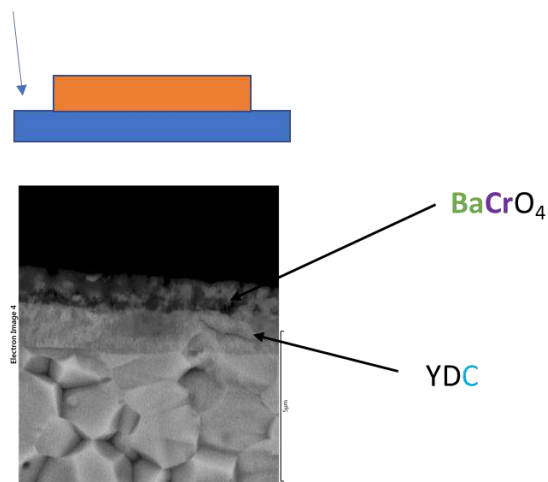
BZCY18



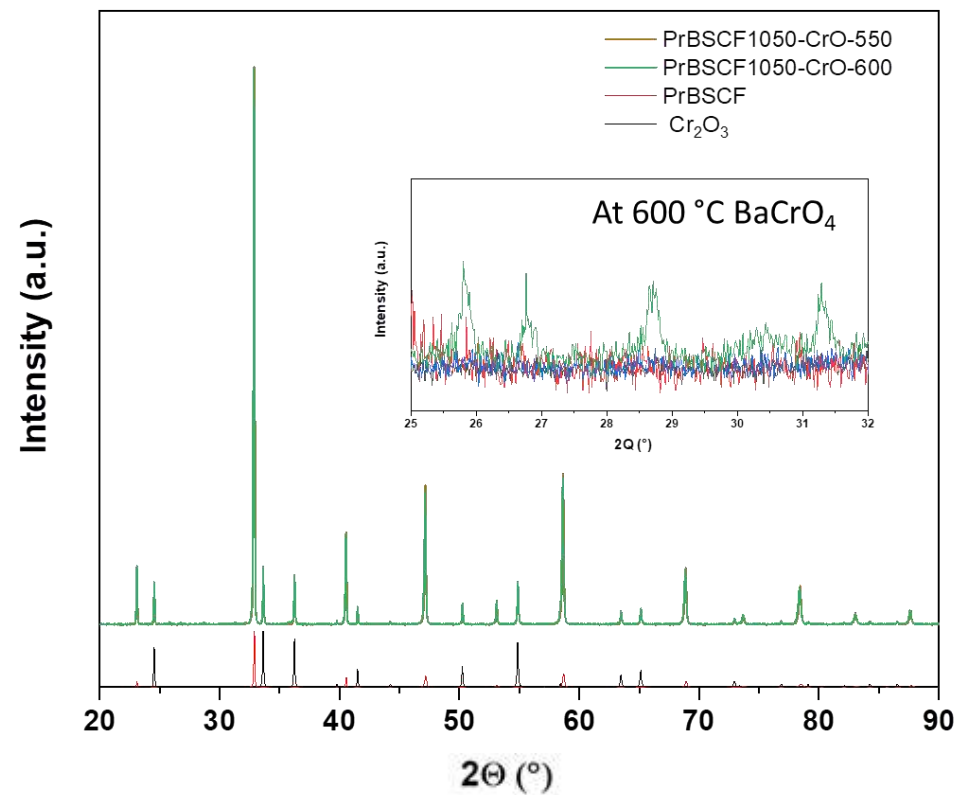
BZCY27



SEM
Electrolyte Cross-section



Mix de poudre Cr₂O₃ et PrBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{1,5}Fe_{0,5}O_{5+δ}



Remarques conclusives

- Comprendre, optimiser le fonctionnement et les protocoles (démarrage, marche/arrêt) des PCC en mode électrolyse
 - Activation en mode pile permet conditionner la cellule
 - Arrêt et démarrage rapide possible
- Evaluer la durabilité de ces systèmes
 - 1,7 % / 1000h démontré
- Exploiter la réversibilité de ces systèmes
 - 50 cycles sur 1000 h
- Sélectionner une formulation d' électrode en air (compromis performances / stabilité)
 - $\text{LnNi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-d}$ présente un potentiel intéressant
- Mécanisme de dégradation liés à une réactivité vs le Cr
- Mise à l'échelle des dispositifs (PROTEC)

Thank you!



CHEMISTRY: MOLECULES TO MATERIALS