

## Plénière FRH2

# Comparaison de séquences de mise en forme de cellules Céramiques à Conduction Protonique.

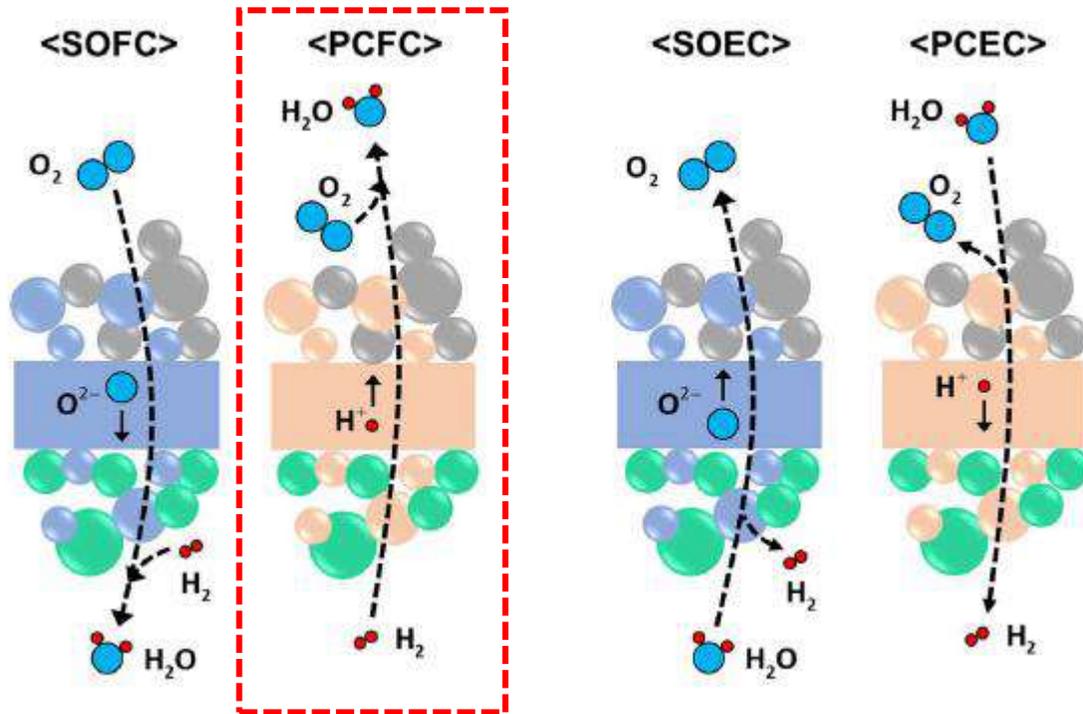
**Victoire Lescure<sup>1,2</sup>, Mélanie François<sup>1</sup>, Mohammad Arab Pour Yazdi<sup>2</sup>, Lionel Combemale<sup>1</sup>,  
Pascal Briois<sup>2</sup>, Gilles Caboche<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup> *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, ICB, FCLAB, UMR6303, CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Savary, BP47870, 21078 DIJON Cedex, France*

<sup>2</sup> *Institut FEMTO-ST, FCLAB, UMR 6174, CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté-UTBM, 2 place Lucien Tharradin 25220 Montbéliard, France*

## Comparaison de séquences de mise en forme de cellules Céramiques à Conduction Protonique.

- Présentation des PCEC et du projet Protec
- Matériaux et contraintes
- Séquences de mise en forme / Résultats
- Conclusion / perspectives

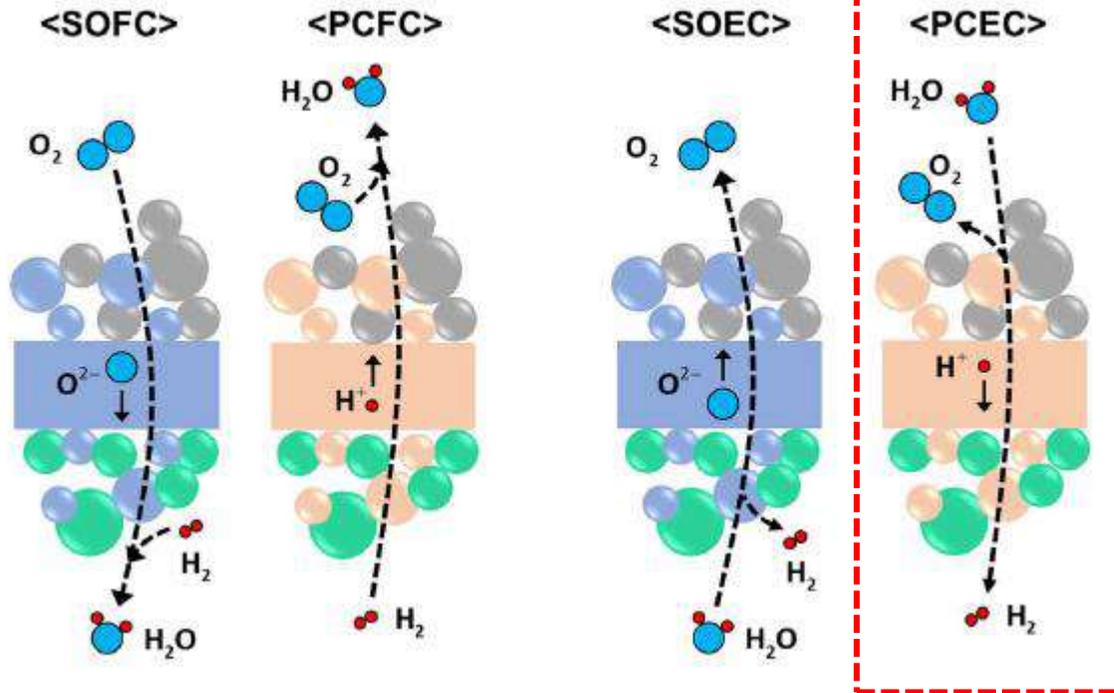


## Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC):

- Conduction protonique
- $T^\circ$  travail = 400°C à 600°C
- Combustible non dilué

*Piles et électrolyseurs à oxydes solides [1]*

[1] H. -I. Ji, J.-H. Lee, J.-W. Son, K. J. Yoon, S. Yang, B. K. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.*, 57, 480-494 (2020).



*Piles et électrolyseurs à oxydes solides [1]*

### Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC):

- Conduction protonique
- T° travail = 400°C à 600°C
- Combustible non dilué



### Protonic Ceramic Electrolysis Cell (PCEC):

- Conduction protonique
- T° travail = 400°C à 600°C
- H<sub>2</sub> sec

[1] H. -I. Ji, J.-H. Lee, J.-W. Son, K. J. Yoon, S. Yang, B. K. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.*, 57, 480-494 (2020).

## Développement de Cellules d'électrolyse à base de céramique à conduction protonique (PCEC)

- Cellules PCEC :
- performantes ( $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $1,3 \text{ V}$  à  $600^\circ\text{C}$ ),
  - durables (taux de dégradation  $< 2\%$  /  $1000\text{h}$ ),
  - taille significative ( $\Phi = 25 \text{ mm}$  puis  $50 \text{ mm}$ ).



### Tâche 1

ICGM / ICB / Femto-st

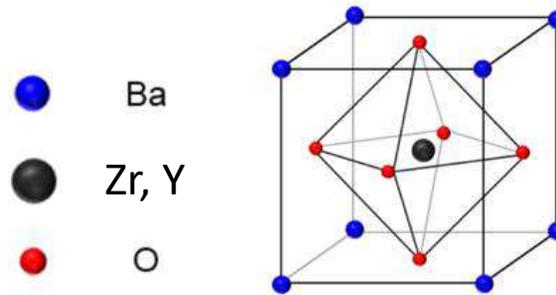
- Production de cellules =>  $\Phi = 25 \text{ mm}$
- Production de cellules =>  $\Phi = 50 \text{ mm}$
- Production d'un stack de 3 cellules =>  $\Phi = 25\text{mm}$

### NEGATRODE

Composite céramique-métal  
(cermet):



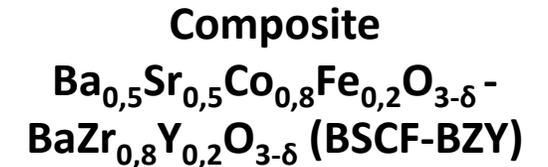
### ELECTROLYTE



*Structure pérovskite*

### POSITRODE

Mixed Ion Electron Conductor (MIEC)

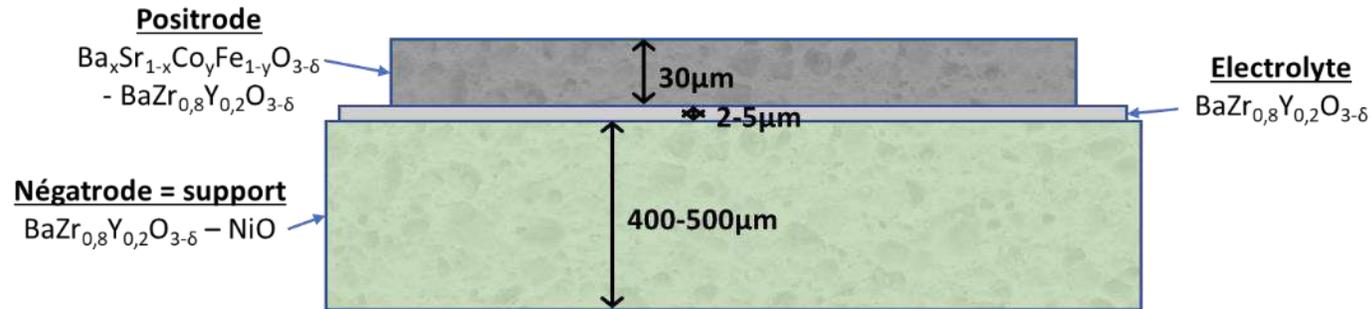


Développement avec BZY :

- stabilité chimique 👍
- Réfractaire => mise en forme (1500°C - 1600°C) 🙄



- conductivité ionique 👍
- Stabilité chimique 🙄



*Schéma de cellule PCEC*

- ⇒ Anode: support mécanique de la pile
- ⇒ Réalisation par coulage en bande

Séquence	
1	Coulage/coulage/coulage
2	Coulage/coulage/sérigraphie
3	Coulage/coulage/spray
4	Coulage/spray/spray
5	Coulage/PVD/ sérigraphie, spray

ICB
ICB, ICMCB (architecturé)
ICGM
ICGM
Negatrodes frittées produites par ICB, ICGM. PVD: FEMTO. Positrode ICB, ICGM, ICMCB

Techniques faciles à mettre à l'échelle  
+ changement de composition

**Impact de la microstructure sur les performances des cellules.**

## Conduction H<sup>+</sup> volume > conduction H<sup>+</sup> joint de grain

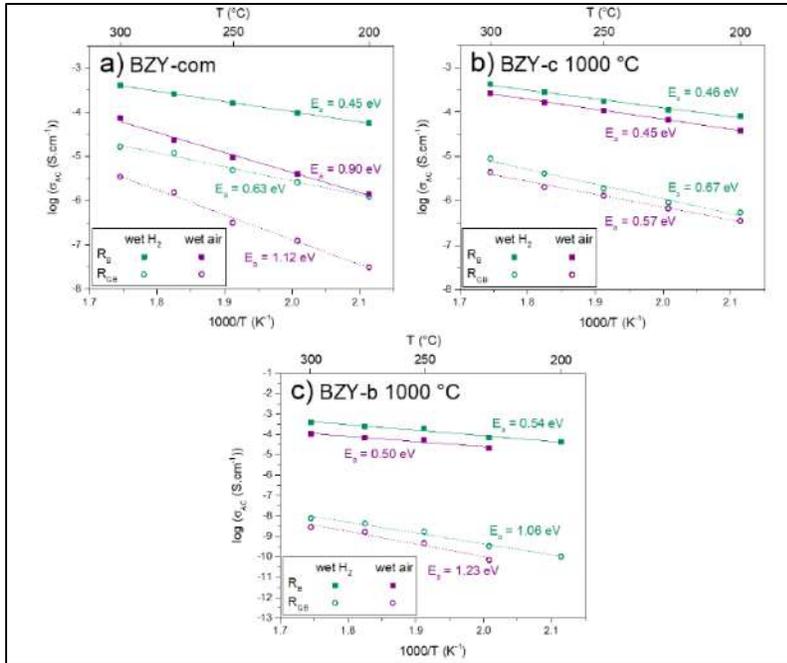
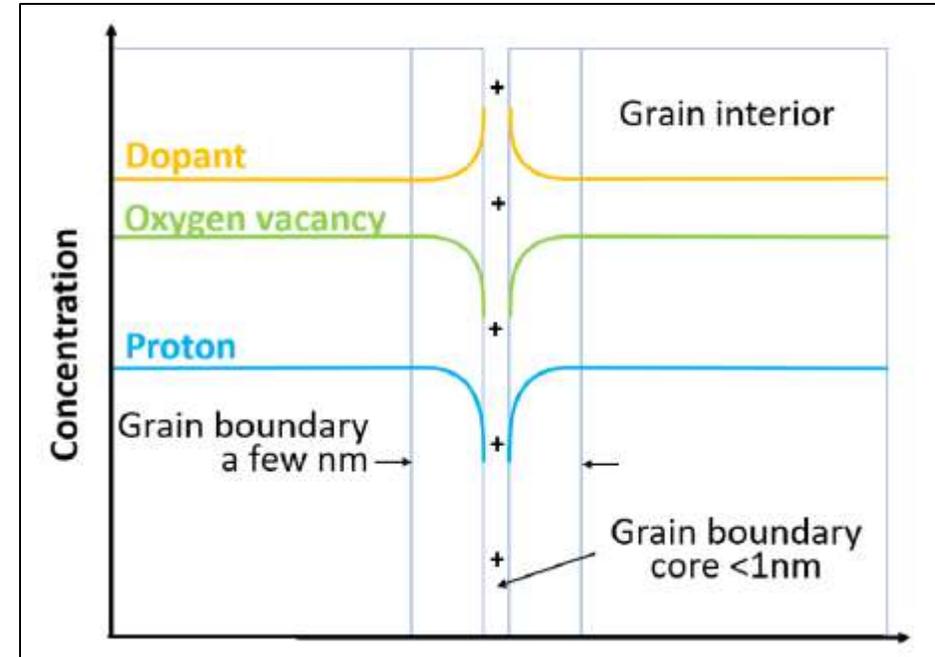


Diagramme d'Arrhenius pour BZY obtenus sous différentes conditions<sup>[2]</sup>



Représentation schématique de la concentration de charge au joint de grain<sup>[3]</sup>

[2] Thèse M. François, soutenue le 15 Décembre 2021, Protonic Ceramic Fuel Cell: Elaboration and characterization. Investigation of the BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte by electrochemical impedance spectroscopy

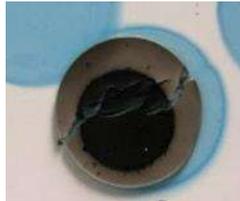
[3] F. Iguchi, N. Sata, H. Yugami, *J. Mater. Chem.*, 20, 6265-6270 (2010).

## ○ Séquence 1 : coulage / coulage / coulage

- Une seule étape de coulage pour la réalisation de la cellule complète (co-coulage)
- Une seule étape de frittage (co-frittage)

1350°C – 5h

Fusion cathode électrolyte  
Déformation de la cellule

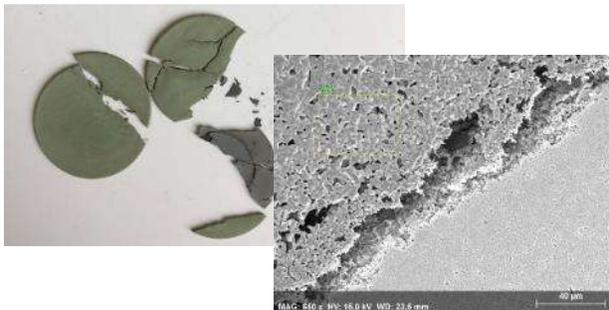


1200°C – 5h



Délamination de la cathode  
Rupture de l'électrolyte

1000°C – 5h



Électrolyte densifié ?  
(Basse T°)

Altération de la  
cathode  $\forall T$

Problème de  
densification de  
l'électrolyte



Cathode poreuse + électrolyte dense  
= difficile à concilier en 1 étape



**Abandon séquence 1**

PCEC – Projet Protec

Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

Conclusion et perspectives

## ○ Séquence 2 : coulage / coulage / sérigraphie

- Co-coulage + co-frittage ½ cellule
- Dépôt de la positrode par spray + frittage

## Barbotines pour co-coulage ½ cellules

	Poudre	EtOH	TEA	PVB	PEG	BBP
Electrolyte BZY (%m.)	55	34	2	5	2	2
Anode BZY + NiO (%m.)	24 + 30	28	3	11	2	2

*Turbulat 16h*

*Turbulat 24h*

TEA = dispersant  
PVB = liant  
PEG / BBP = plastifiants

## Séquence co-coulage ½ cellules

Electrolyte : 100 μm => séchage 10min

Anode : 1700 μm => séchage 1 nuit



PCEC – Projet Protec

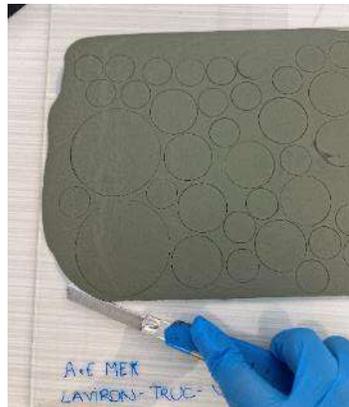
Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

Conclusion et perspectives

○ **Séquence 2 : coulage / coulage / sérigraphie**

Découpe ½ cellules

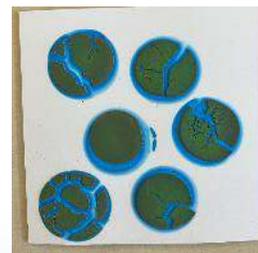


2 cellules  $\varnothing = 60$  mm  
10 cellules  $\varnothing = 32$ mm  
28 cellules  $\varnothing = 20$ mm

Frittage support alumine



1500°C – 5h



*Rupture de l'intégralité des cellules  
+  
Déplétion de Ba en surface =>  $Y_2O_3$  dopé*

PCEC – Projet Protec

Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

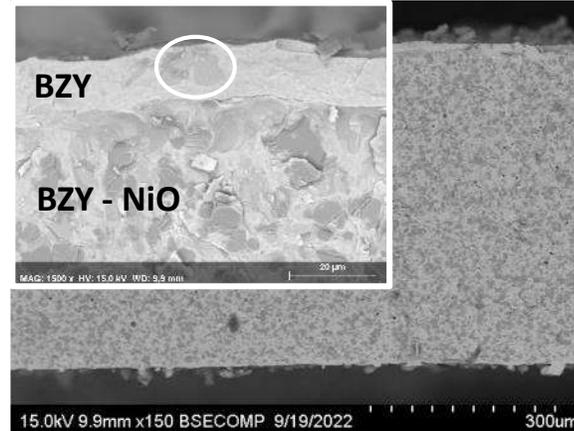
Conclusion et perspectives

○ **Séquence 2 : coulage / coulage / sérigraphie**

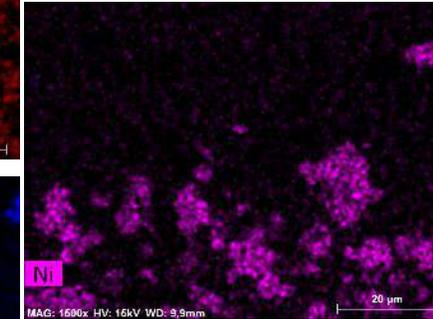
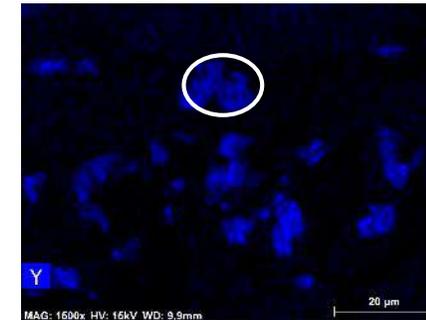
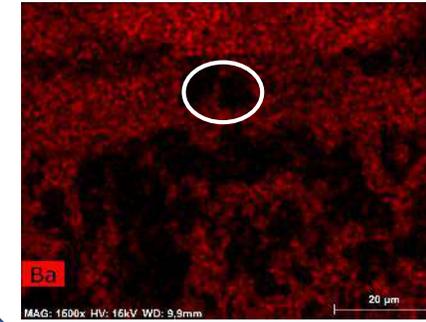
**Frittage sur lit de poudre**



1500°C – 5h



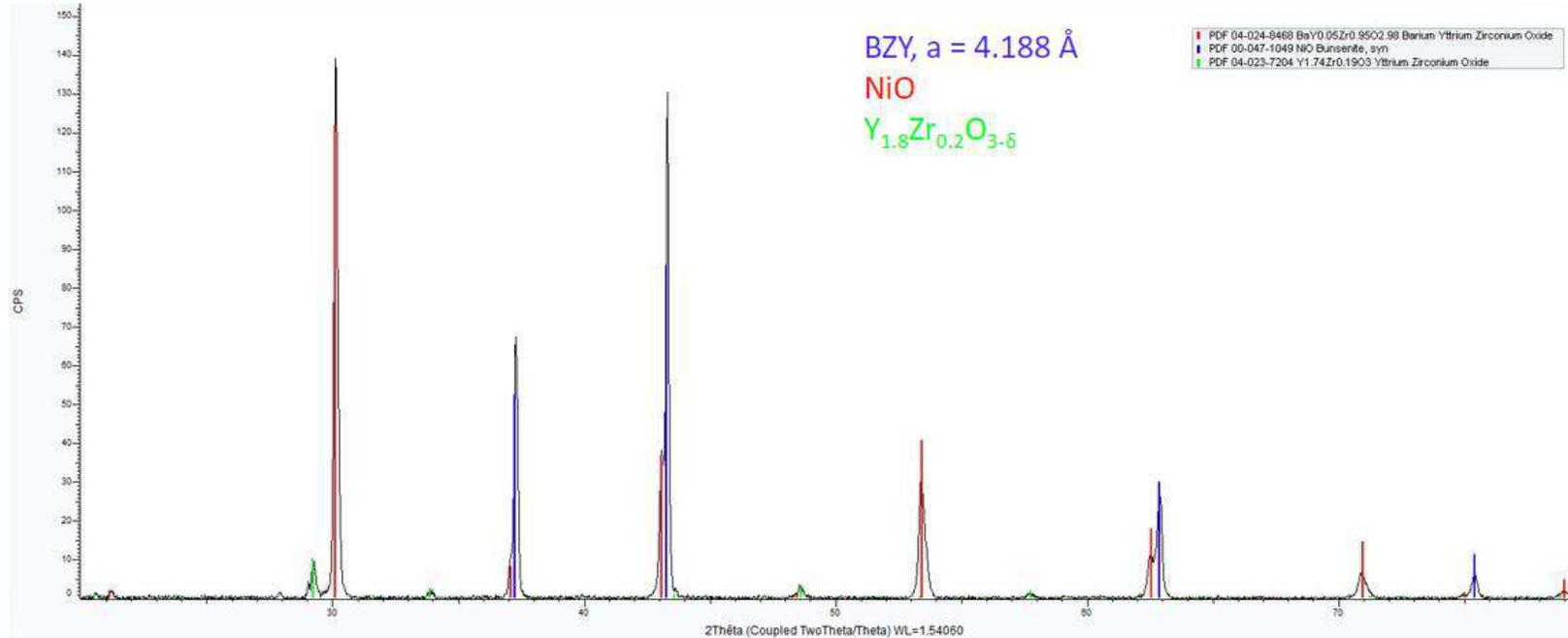
≈ 33 % de retrait latéral  
≈ 13 μm d'épaisseur (électrolyte)



- Interface anode/électrolyte propre
- Bonne densification de l'électrolyte
- Anode dense

- **Problème de planéité**
- **Réactivité => Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé Zr**

## DRX co-coulage 1500°C - 5h

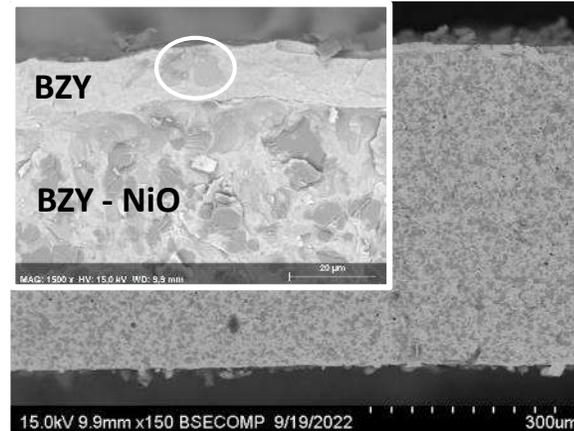


○ **Séquence 2 : coulage / coulage / sérigraphie**

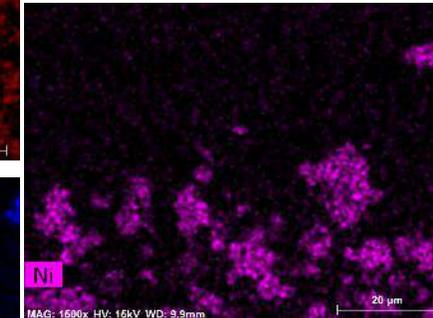
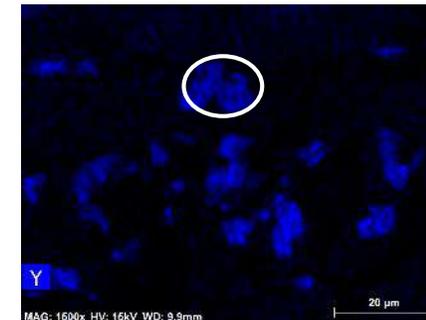
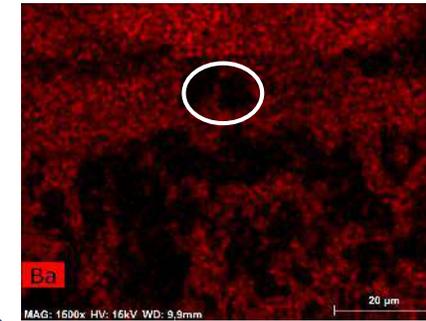
**Frittage sur lit de poudre**



1500°C – 5h



≈ 33 % de retrait latéral  
≈ 13 μm d'épaisseur (électrolyte)



- Interface anode/électrolyte propre
- Bonne densification de l'électrolyte
- Anode dense

- **Problème de planéité**
- **Réactivité =>  $Y_2O_3$  dopé Zr**

Diminution de la  
T° de frittage  
+  
Poids

PCEC – Projet Protec

Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

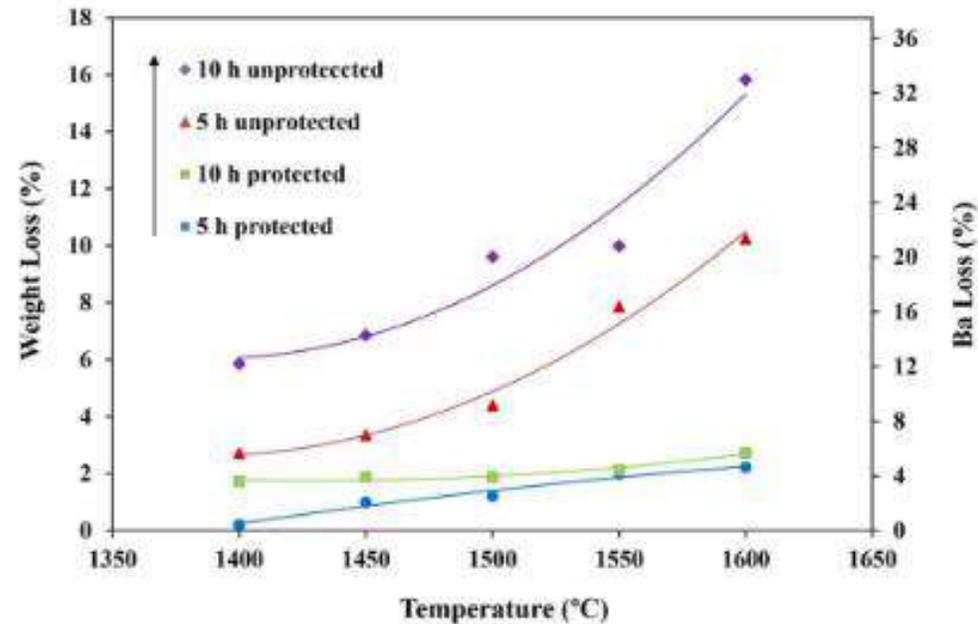
Conclusion et perspectives

- **Séquence 2 : coulage / coulage / sérigraphie**

Frittage sur lit de poudre + poids



## Déplétion de Ba co-coulage 1350°C - 10h



**Figure 9.** Weight loss (left Y axis) and corresponding Ba loss (right Y axis) of the BZCYYb disks sintered under BZCYYb layer “protected” and “unprotected” conditions for 5 h and 10 h at different temperatures.

PCEC – Projet Protec

Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

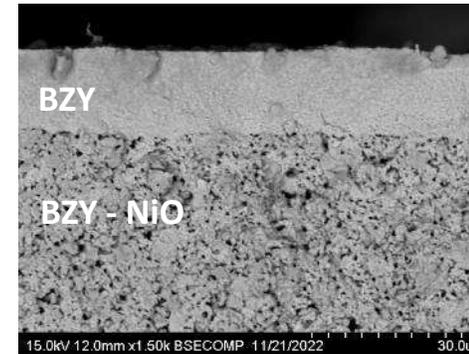
Conclusion et perspectives

○ **Séquence 2 : coulage / coulage / sérigraphie**

Frittage sur lit de poudre + poids



1350°C – 10h

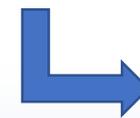


≈ 30 % de retrait latéral  
≈ 14 μm épaisseur électrolyte

Polissage => excédent poudre

- Interface anode/électrolyte propre
- Bonne densification de l'électrolyte
- Porosité anodique augmentée

- Pas de problème de planéité
- Pas de réactivité =>  $Y_2O_3$



**Positrode à déposer  
(sérigraphie / spray)**

PCEC – Projet Protec

Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

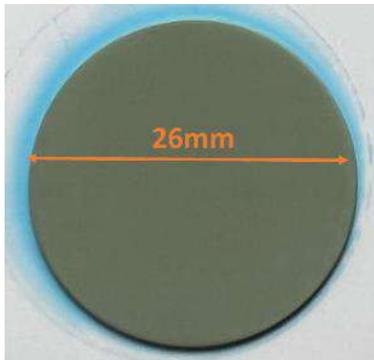
Conclusion et perspectives

## ○ Séquence 5 : coulage / PVD / sérigraphie, spray

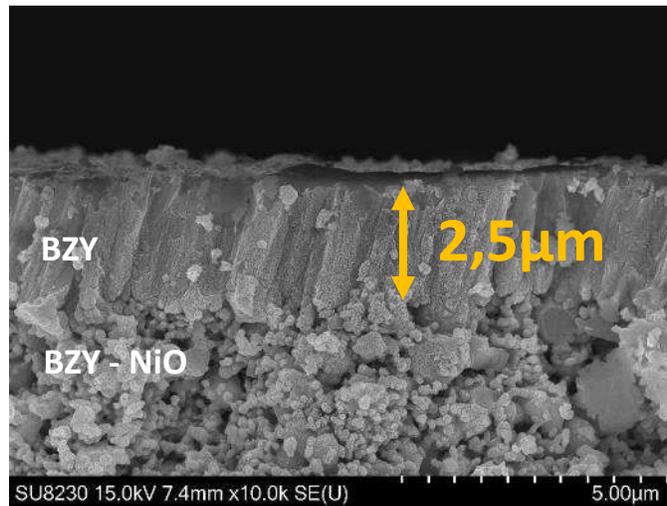
- Coulage négatode = support
- Dépôt électrolyte = PVD (Femto-st)
- Positrode par sérigraphie ou spray

cf V. Lescure (FRH2 2022)

Frittage à 1350°C



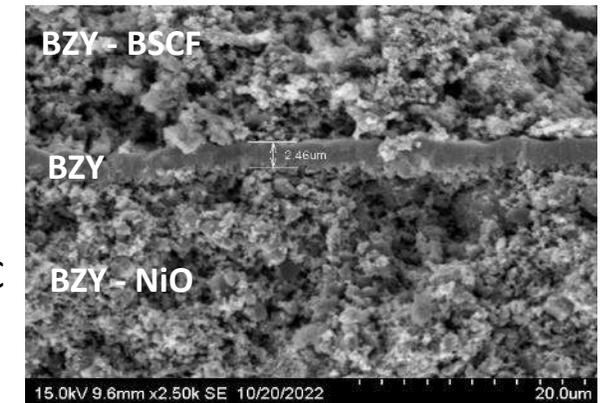
Dépôt PVD



Dépôt Spray



Frittage = 1000°C



Tests  
électrochimiques

PCEC – Projet Protec

Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

Conclusion et perspectives

Séquence	
<del>1 Coulage/coulage/coulage</del>	<del>ICB</del>
2 Coulage/coulage/sérigraphie	ICB, ICMCB (architecturé)
3 Coulage/coulage/spray	ICGM
4 Coulage/spray/spray	ICGM
5 Coulage/PVD/ sérigraphie, spray	Negatrodes frittées produites par ICB, ICGM. PVD: FEMTO. Positrode ICB, ICGM, ICMCB

**Abandon**

PCEC – Projet Protec

Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

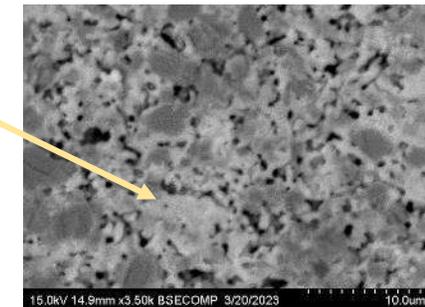
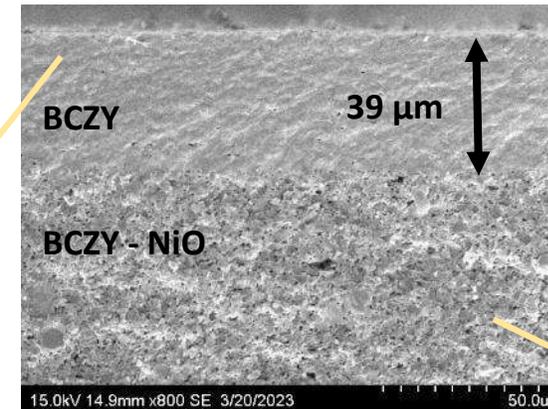
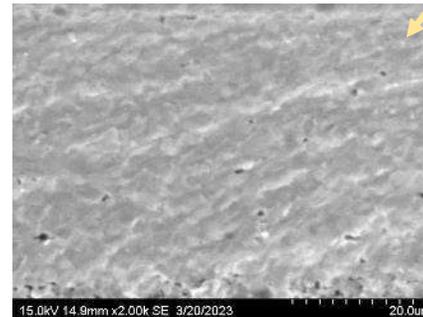
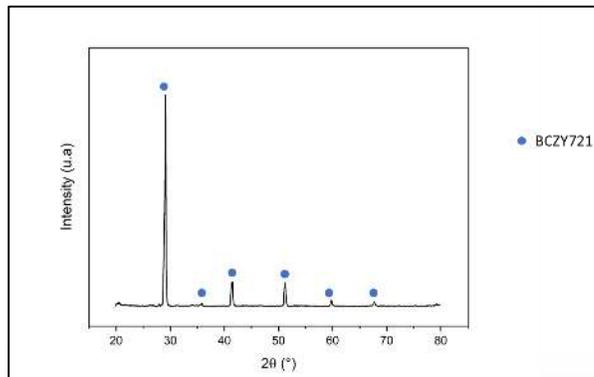
Conclusion et perspectives

Séquence	
1 <del>Coulage/coulage/coulage</del>	<del>ICB</del>
2 Coulage/coulage/sérigraphie	ICB, ICMCB (architecturé)
3 Coulage/coulage/spray	ICGM
4 Coulage/spray/spray	ICGM
5 Coulage/PVD/ serigraphie, spray	Negatrodes frittées produites par ICB, ICGM. PVD: FEMTO. Positrode ICB, ICGM, ICMCB

## Positrode à déposer + tests électrochimiques

Passage au BCZY721  
 $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$

1350°C – 10h  
Lit de poudre

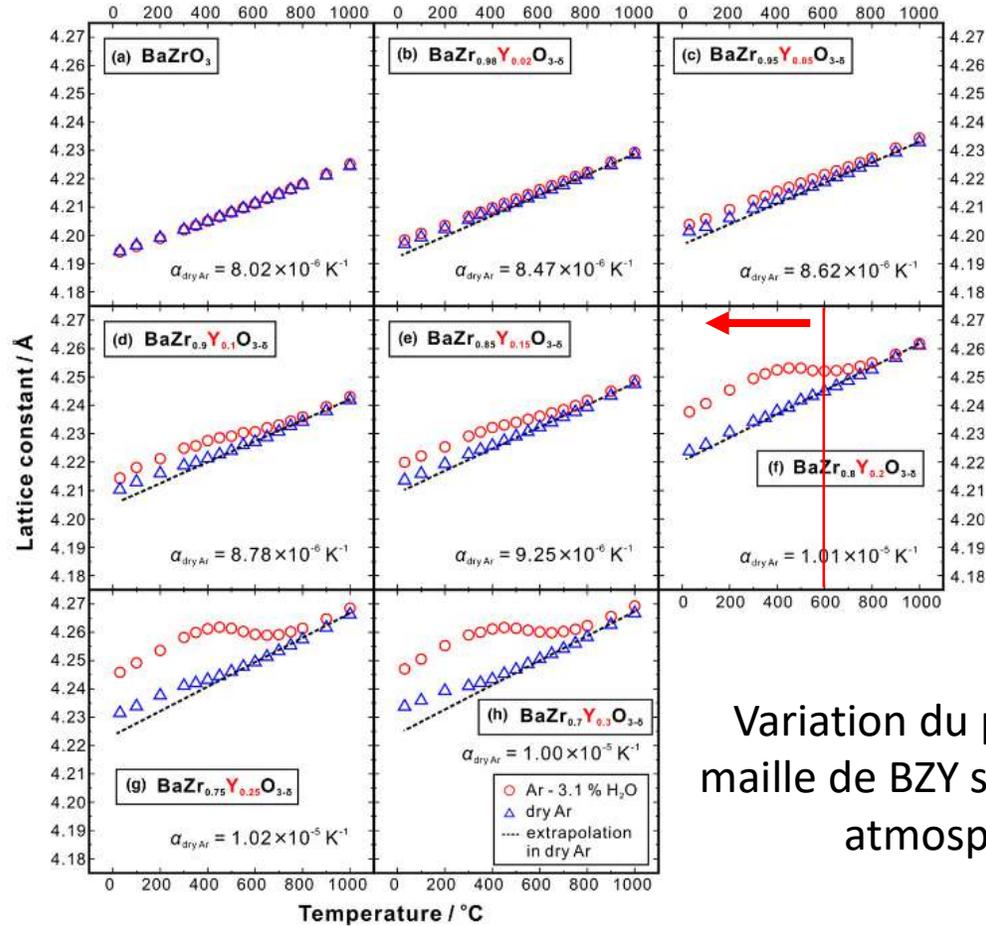


Séquence	
1 <del>Coulage/coulage/coulage</del>	<del>ICB</del>
2 Coulage/coulage/sérigraphie	ICB, ICMCB (architecturé)
3 Coulage/coulage/spray	ICGM
4 Coulage/spray/spray	ICGM
5 Coulage/PVD/ sérigraphie, spray	Negatrodes frittées produites par ICB, ICGM. PVD: FEMTO. Positrode ICB, ICGM, ICMCB

## Premiers tests électrochimiques



Test électrochimique sur banc FIAXELL



Variation du paramètre de maille de BZY sous différentes atmosphères<sup>[2]</sup>

## Premiers tests électrochimiques

Présence d'eau  
problématique

Répartition de H<sub>2</sub> à  
contrôler



Conditions de travail à adapter

[2] D. Han, N. Hatada, T. Uda, J. Am. Ceram. Soc., 11, 3745-3753 (2016).

PCEC – Projet Protec

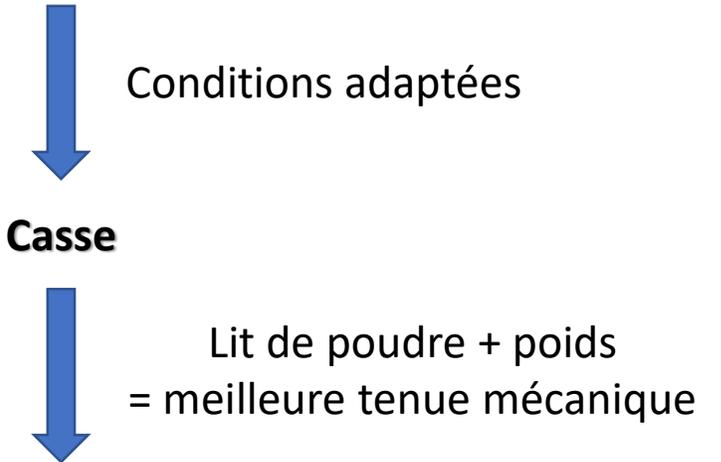
Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

Conclusion et perspectives

Séquence	
1 <del>Coulage/coulage/coulage</del>	<del>ICB</del>
2 Coulage/coulage/sérigraphie	ICB, ICMCB (architecturé)
3 Coulage/coulage/spray	ICGM
4 Coulage/spray/spray	ICGM
5 Coulage/PVD/ sérigraphie, spray	Negatrodes frittées produites par ICB, ICGM. PVD: FEMTO. Positrode ICB, ICGM, ICMCB

## Premiers tests électrochimiques



Diminution de la porosité +  
porosités ouvertes interconnectées

	$\text{g.cm}^{-3}$	$\rho_{\text{géom.}}$	$\rho_{\text{He}}$	% Porosité	$\rho_{\text{Théo.}}$
<b>Avec</b>		3,877	6,3995	<b>40</b>	6,4724
<b>Sans</b>		3,602	6,0480	<b>44</b>	

**Merci pour votre attention.**



The interactions between H<sub>2</sub>O and oxygen vacancies (V<sub>O</sub><sup>••</sup>) as well as H<sub>2</sub> and V<sub>O</sub><sup>••</sup> lead to the formation of hydroxyl defects (OH<sub>O</sub><sup>•</sup>), a form of proton in the oxide lattice. This is why the proton conductivity increases with P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> and P<sub>H<sub>2</sub></sub>. The double formation of (OH<sub>O</sub><sup>•</sup>) in H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> atmospheres via reaction (1) and (2) accounts for the observed higher conductivity in wet H<sub>2</sub>.

Configuration de la cellule	Mélange gazeux alimentant la positrode	Densité de courant à 1,3 V (mA/cm <sup>2</sup> )	Réf.
SSC-BCZY/BCZY53 (20 μm)/Ni-BCZY53	50% H <sub>2</sub> O, 50% Air	190	5
BSCF-BCZY62 /BCZY62 (15 μm)/BCZY62-Ni	3% H <sub>2</sub> O, 97% Air	1000	6
LSCF-BZY/BZY20 (15 μm)/Ni-BZY20	3% H <sub>2</sub> O, 97% Air	53	7
LSM/BCZI3(15 μm)/ Ni-BCZI3	20% H <sub>2</sub> O, 80% Air	120	8
NBSCF-BCZYYb/BCZYYb (20 μm)/BCZYYb-Ni	10% H <sub>2</sub> O, 90% Air	750	9
PBSCF/BCZYYb (20 μm)/BCZYYb-Ni	12% H <sub>2</sub> O, 88% Air	850	10
BCFZY/BCZYYb (12 μm)/BCZYYb-Ni	10% H <sub>2</sub> O, 90% Air	1100	11
PNO/LCO/BCZYYb(20 μm)/BCZYYb-Ni	60% H <sub>2</sub> O, 40% Air	330	12
SEFC/BZY20 (15 μm)/BZY20-Ni	10% H <sub>2</sub> O, 90% Air	760	13

Tableau 1 : Comparaison des performances des PCEC à 600°C et 1,3 V. Pour les positrodes : SSC:  $Sr_{0.5}Sm_{0.5}CoO_3$ , BSCF :  $Ba_{0.50}Sr_{0.50}Co_{0.80}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ , LSCF :  $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ , LSM :  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_3$ , NBSCF :  $NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ , PBSCF :  $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ , BCF :  $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ , PNO :  $Pr_2NiO_{4+\delta}$ , SEFC :  $SrEu_2Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7-\delta}$ . Pour les électrolytes : BCZY53:  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ , BCZY62 :  $BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ , BZY20 :  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ , BCZI3 :  $BaCe_{0.5}Zr_{0.2}In_{0.3}O_{3-\delta}$ , BCZYYb :  $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ .