

Plénière FRH2

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

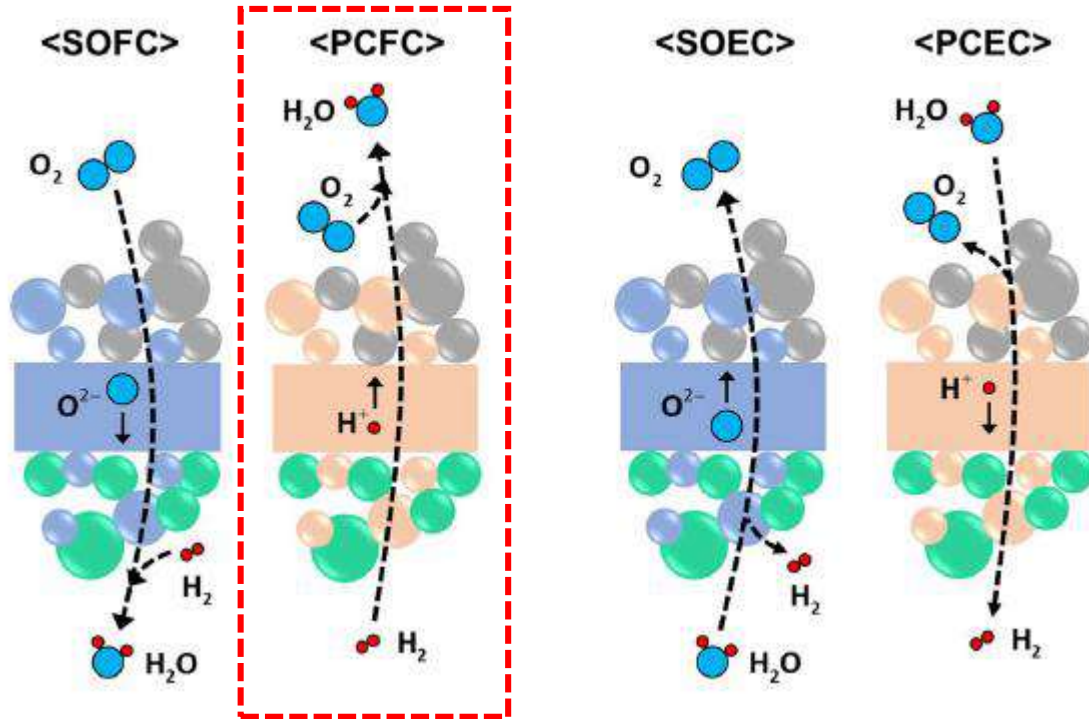
**Victoire Lescure^{1,2}, Mélanie François¹, Mohammad Arab Pour Yazdi², Lionel Combemale¹,
Pascal Briois², Gilles Caboche¹.**

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

² *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

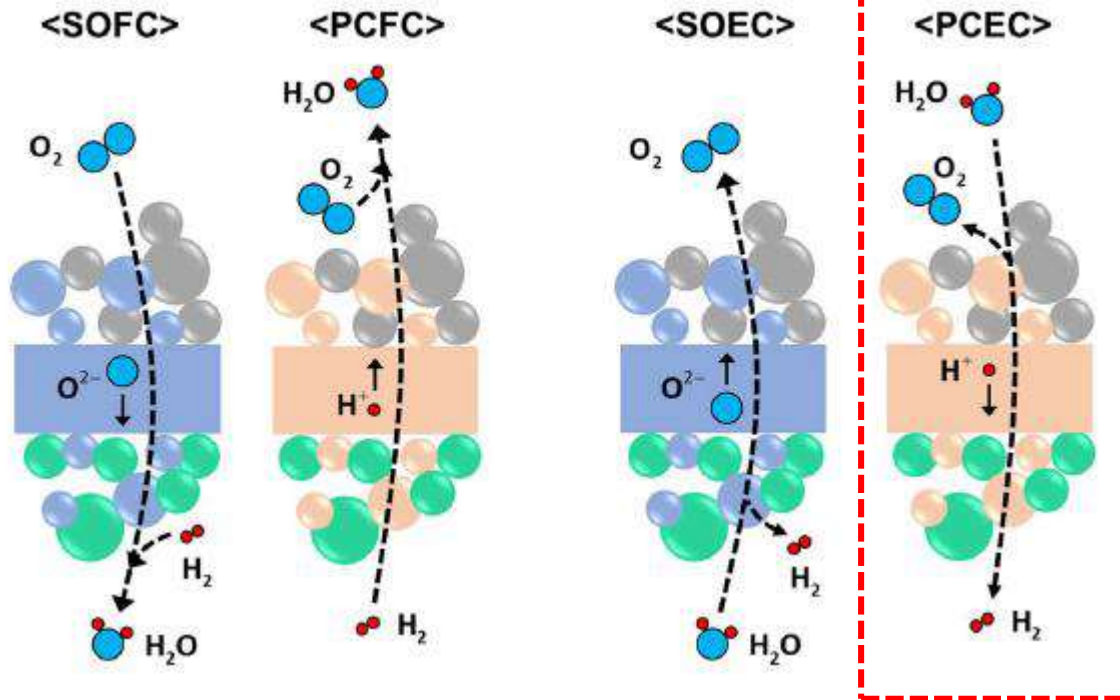


Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC):

- Conduction protonique
- T° 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
- H₂ 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°C),
 - durables (taux de dégradation $< 2\%$ / 1000h),
 - taille significative ($\Phi = 25 \text{ mm}$ puis 50 mm).



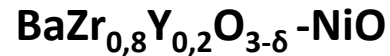
Tâche 1

ICGM / ICB / Femto-st

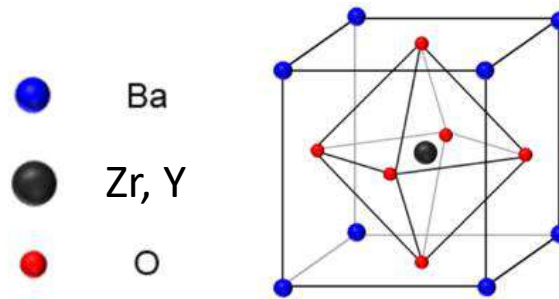
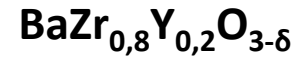
- Production de cellules => $\Phi = 25 \text{ mm}$
- Production de cellules => $\Phi = 50 \text{ mm}$
- Production d'un stack de 3 cellules => $\Phi = 25\text{mm}$

NEGATRODE

Composite céramique-métal
(cermet):



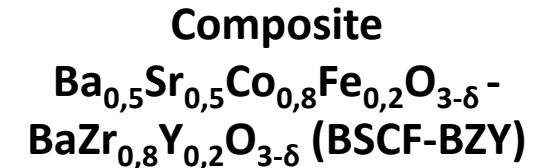
ELECTROLYTE



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 🙄

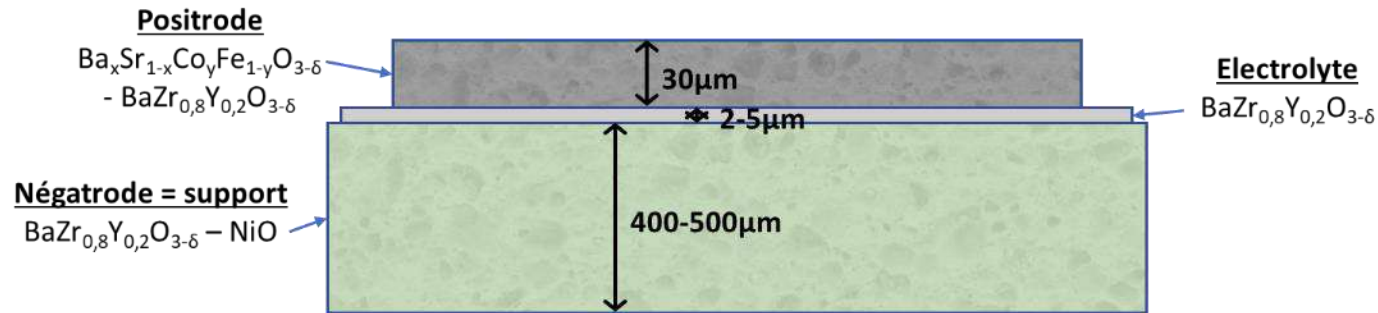


Schéma de cellule PCEC

- ⇒ 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^+ volume > conduction H^+ joint de grain

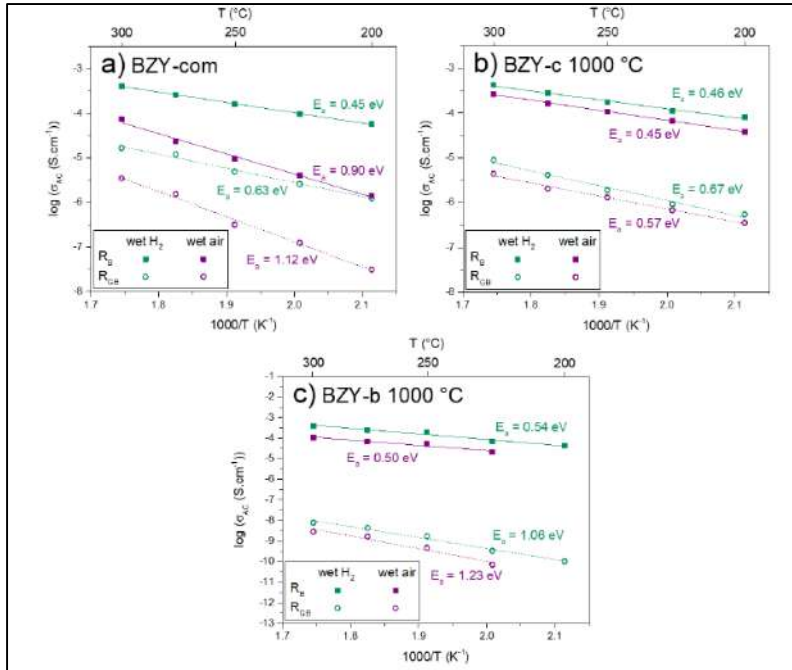
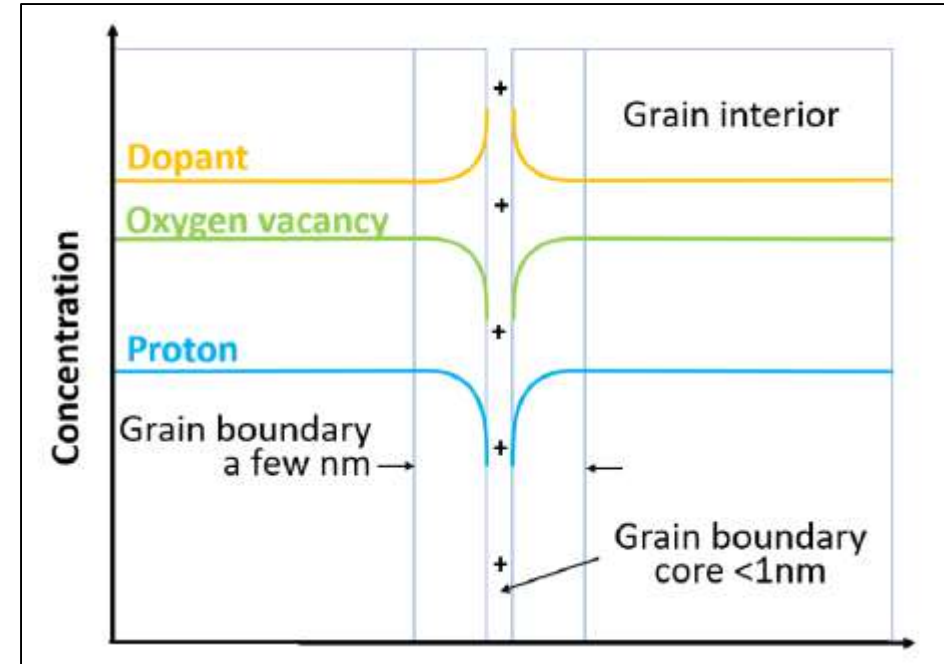


Diagramme d'Arrhenius pour BZY obtenus sous différentes conditions^[2]



Représentation schématique de la concentration de charge au joint de grain^[3]

[2] Thèse M. François, soutenue le 15 Décembre 2021, Protonic Ceramic Fuel Cell: Elaboration and characterization. Investigation of the $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolyte by electrochemical impedance spectroscopy

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

PCEC – Projet Protec

Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

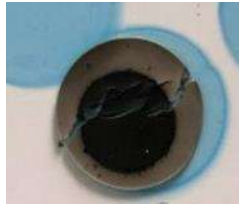
Conclusion et perspectives

○ 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

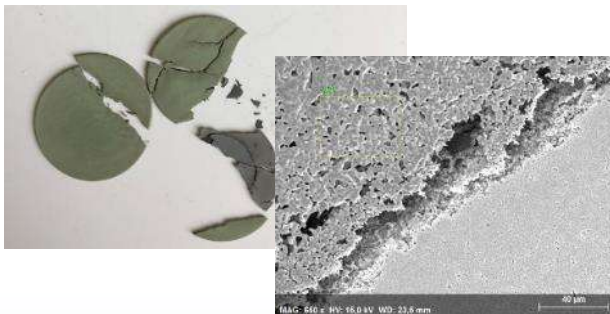


1200°C – 5h

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

○ **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

TEA = dispersant
PVB = liant
PEG / BBP = plastifiants

Turbulat 16h

Turbulat 24h

Séquence co-coulage ½ cellules

Electrolyte : 100 µm => séchage 10min

Anode : 1700 µm => séchage 1 nuit



PCEC – Projet Protec

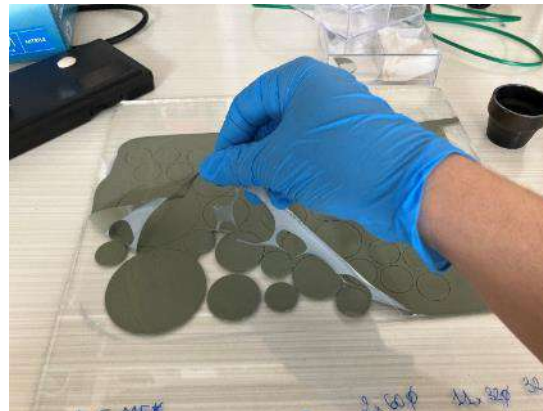
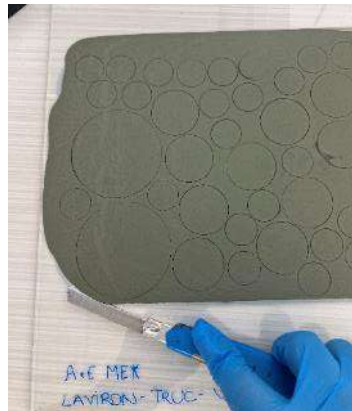
Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

Conclusion et perspectives

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

Découpe ½ cellules

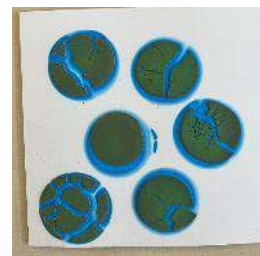


2 cellules $\varnothing = 60$ mm
10 cellules $\varnothing = 32$ mm
28 cellules $\varnothing = 20$ mm

Frittage support alumine



1500°C – 5h



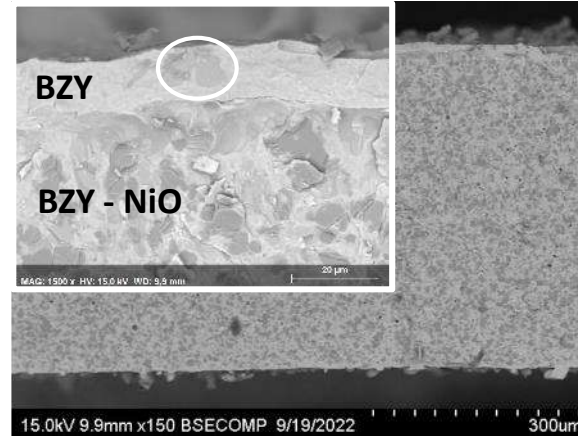
Rupture de l'intégralité des cellules
+
Déplétion de Ba en surface => Y_2O_3 dopé

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

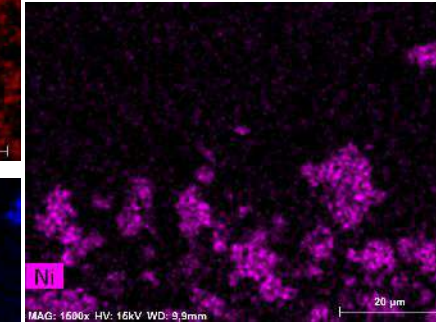
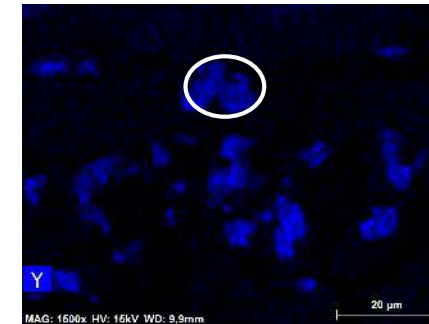
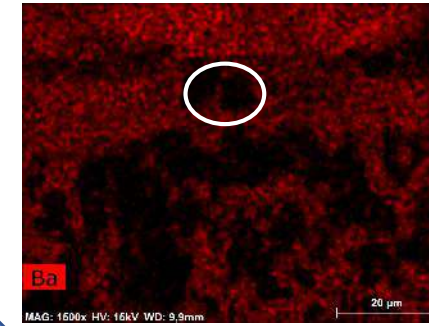
Frittage sur lit de poudre



1500°C – 5h



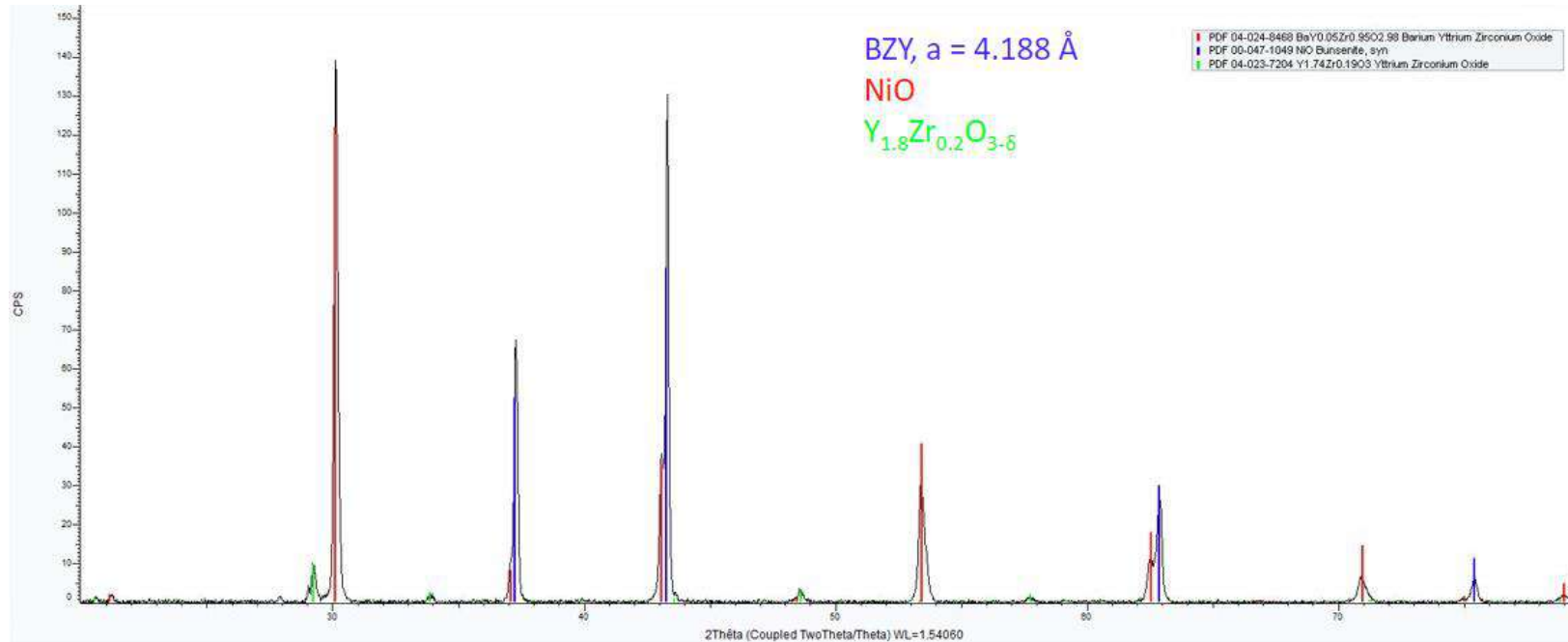
≈ 33 % de retrait latéral
≈ 13 μm d'épaisseur (électrolyte)



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

- **Problème de planéité**
- **Réactivité => Y₂O₃ dopé Zr**

DRX co-coulage 1500°C - 5h

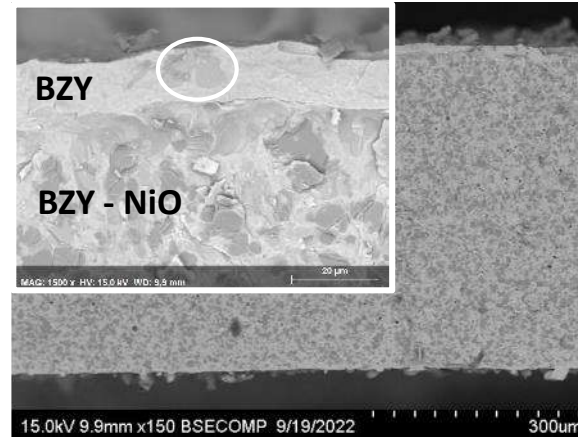


○ **Séquence 2 : coulage / coulage / sérigraphie**

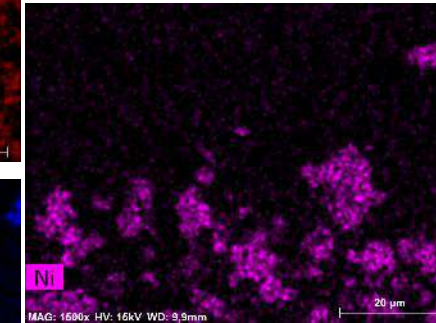
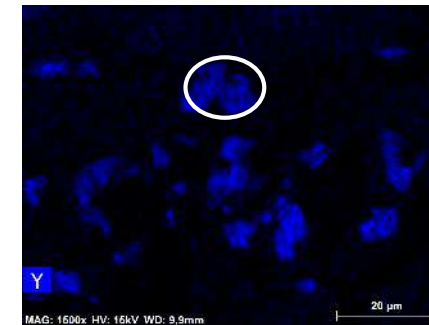
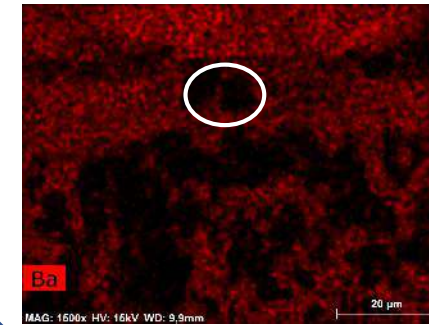
Frittage sur lit de poudre



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

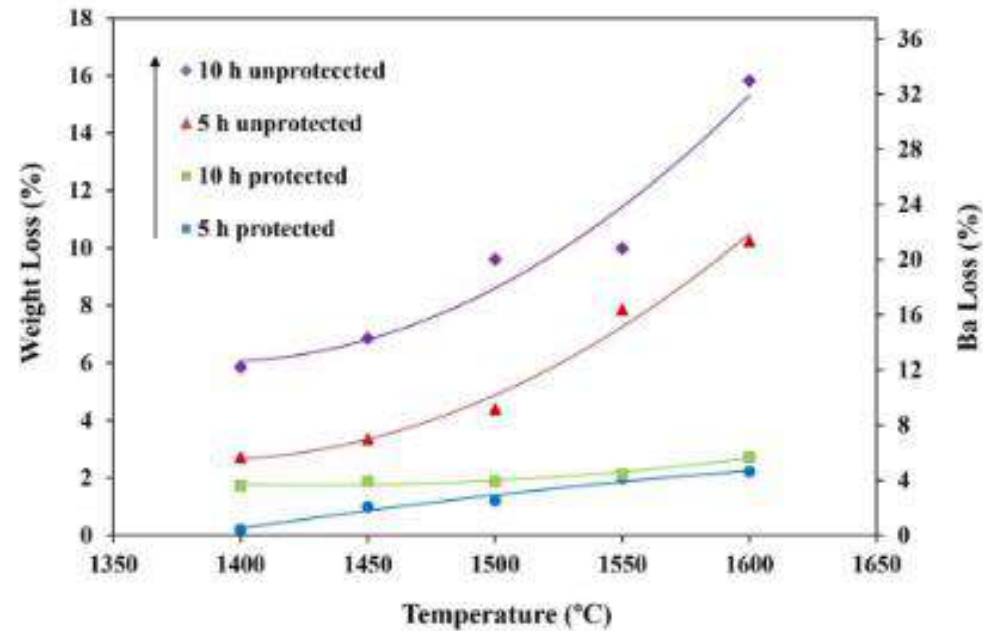


Figure 9. Weight loss (left Y axis) and corresponding Ba loss (right Y axis) of the BZCYYb disks sintered under BZCYYb layer “protected” and “unprotected” conditions for 5 h and 10 h at different temperatures.

PCEC – Projet Protec

Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

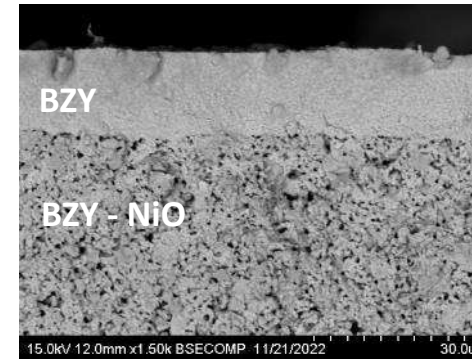
Conclusion et perspectives

○ **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

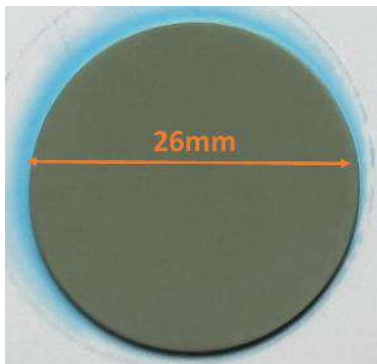
Conclusion et perspectives

○ Séquence 5 : coulage / PVD / sérigraphie, spray

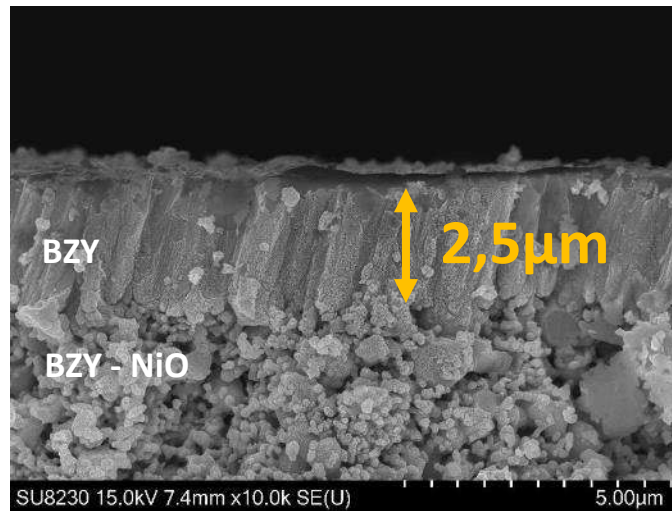
- Coulage négatode = support
- Dépôt électrolyte = PVD (Femto-st)
- Positrode par sérigraphie ou spray

cf V. Lescure (FRH2 2022)

Frittage à 1350°C



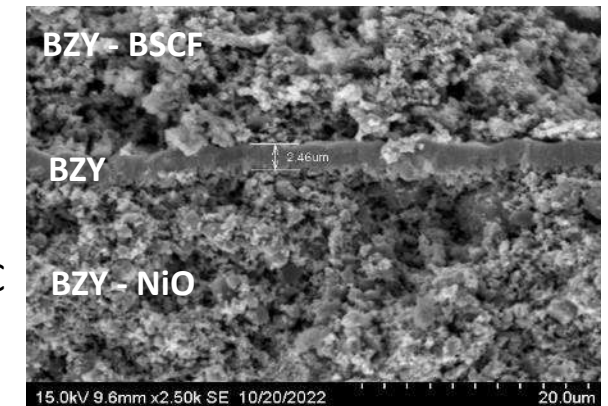
Dépôt PVD



Dépôt Spray



Frittage = 1000°C



**Tests
électrochimiques**

PCEC – Projet Protec

Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

Conclusion et perspectives

Séquence	
1 Coulage/coulage/coulage	ICB
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

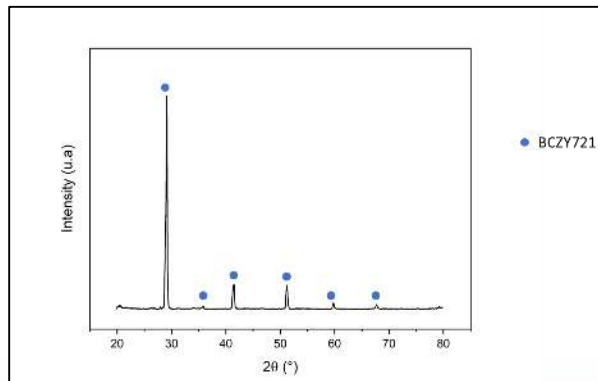
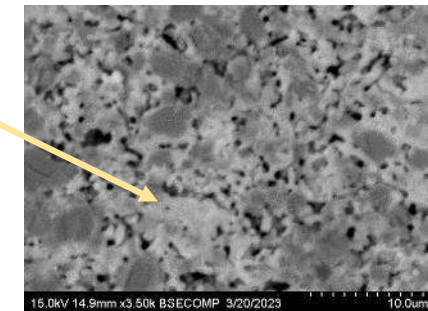
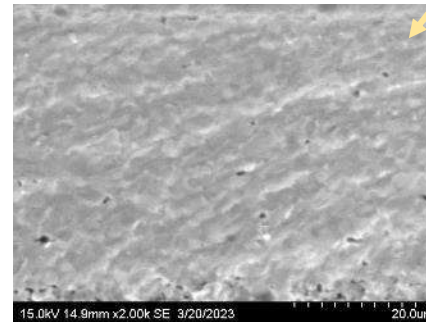
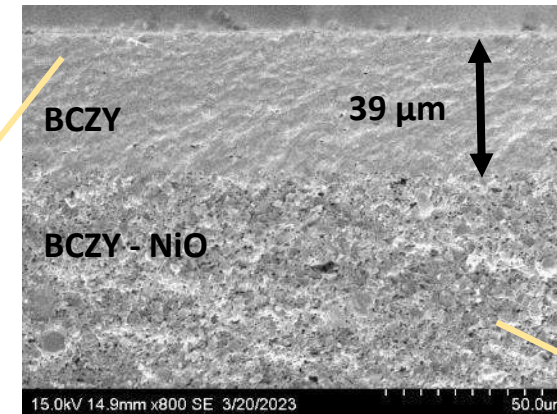
Conclusion et perspectives

Séquence	
1 Coulage/coulage/coulage	ICB
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

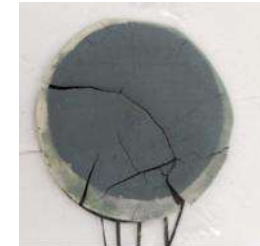
Passage au BCZY721
 $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$

1350°C – 10h
Lit de poudre

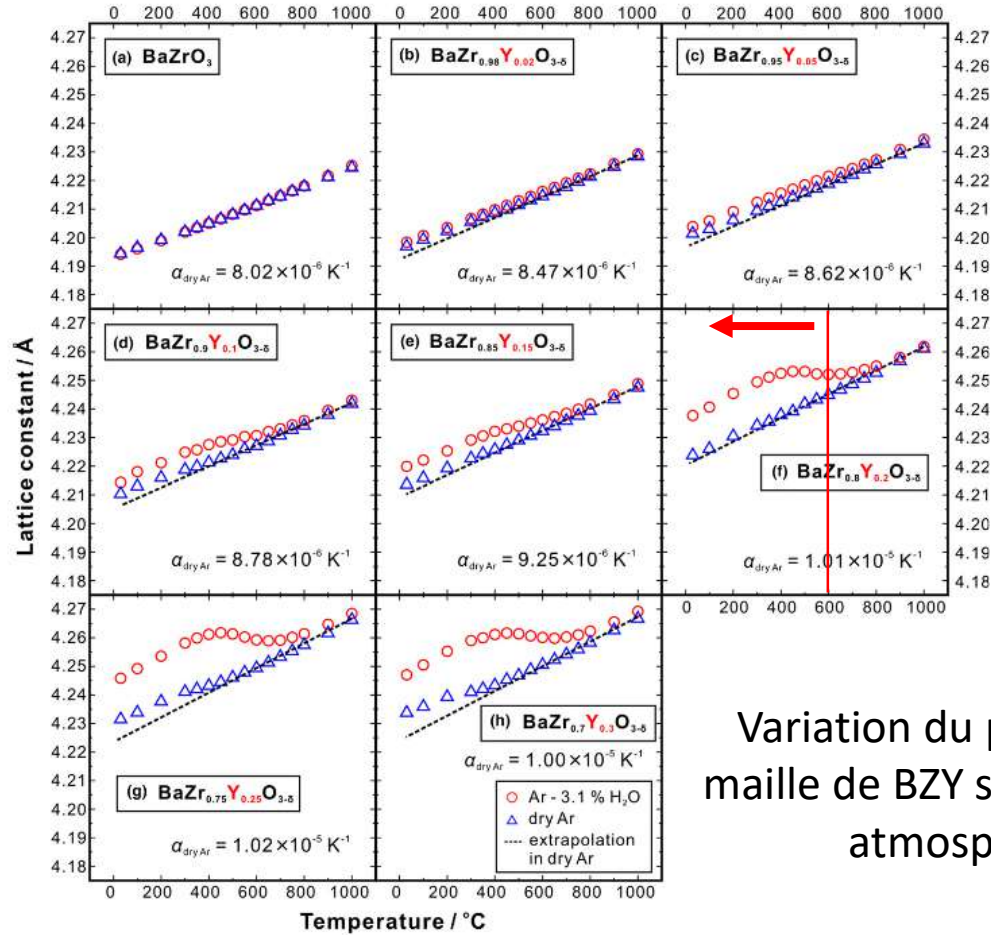


Séquence	
1 Coulage/coulage/coulage	ICB
2 Coulage/coulage/sérigraphie	ICB, ICMCB (architecturé)
3 Coulage/coulage/spray	ICGM
4 Coulage/spray/spray	ICGM
5 Coulage/PVD/ sérigraphie, spray	Negatrodes frittées produites par ICB, ICGM. PVD: FEMTO. Positrode ICB, ICGM, ICMCB

Premiers tests électrochimiques



Test électrochimique sur banc FIAXELL



Variation du paramètre de maille de BZY sous différentes atmosphères^[2]

Premiers tests électrochimiques

Présence d'eau
problématique

Répartition de H₂ 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

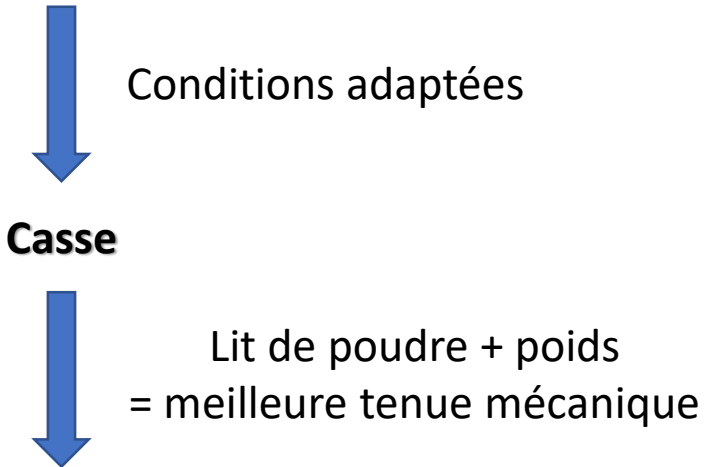
Matériaux et contraintes

Séquences de mise en forme / Résultats

Conclusion et perspectives

Séquence	
1 Coulage/coulage/coulage	ICB
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

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

Merci pour votre attention.



The interactions between H₂O and oxygen vacancies (V_O^{••}) as well as H₂ and V_O^{••} lead to the formation of hydroxyl defects (OH_O[•]), a form of proton in the oxide lattice. This is why the proton conductivity increases with P_{H₂O} and P_{H₂}. The double formation of (OH_O[•]) in H₂O-H₂ atmospheres via reaction (1) and (2) accounts for the observed higher conductivity in wet H₂.

Configuration de la cellule	Mélange gazeux alimentant la positrode	Densité de courant à 1,3 V (mA/cm ²)	Réf.
SSC-BCZY/BCZY53 (20 μm)/Ni-BCZY53	50% H ₂ O, 50% Air	190	5
BSCF-BCZY62 /BCZY62 (15 μm)/BCZY62-Ni	3% H ₂ O, 97% Air	1000	6
LSCF-BZY/BZY20 (15 μm)/Ni-BZY20	3% H ₂ O, 97% Air	53	7
LSM/BCZI3(15 μm)/ Ni-BCZI3	20% H ₂ O, 80% Air	120	8
NBSCF-BCZYYb/BCZYYb (20 μm)/BCZYYb-Ni	10% H ₂ O, 90% Air	750	9
PBSCF/BCZYYb (20 μm)/BCZYYb-Ni	12% H ₂ O, 88% Air	850	10
BCFZY/BCZYYb (12 μm)/BCZYYb-Ni	10% H ₂ O, 90% Air	1100	11
PNO/LCO/BCZYYb(20 μm)/BCZYYb-Ni	60% H ₂ O, 40% Air	330	12
SEFC/BZY20 (15 μm)/BZY20-Ni	10% H ₂ 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 : $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$.