

Architecture et performances de cellule électrochimique hybride à base de carbonates fondus et d'oxyde solide

Simon Hubert

V. Lair, M. Cassir, A. Ringuedé*

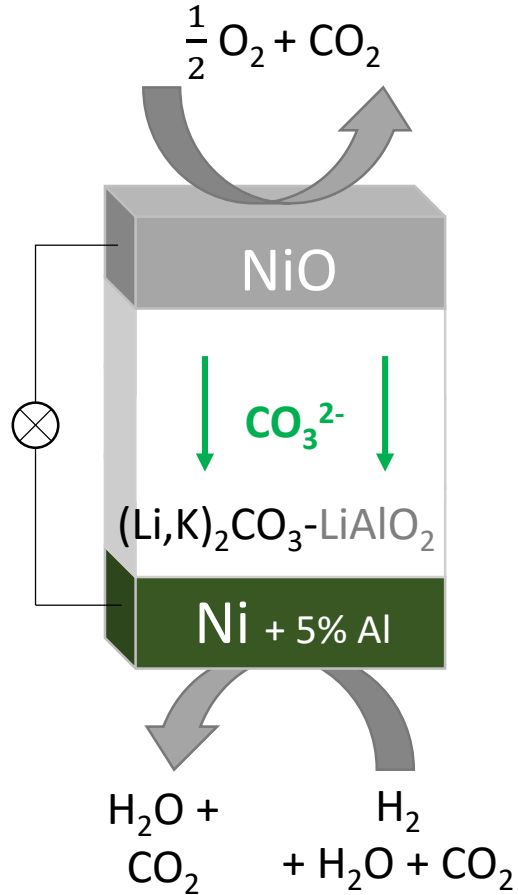


H₂
The French Research
network on Hydrogen energy

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

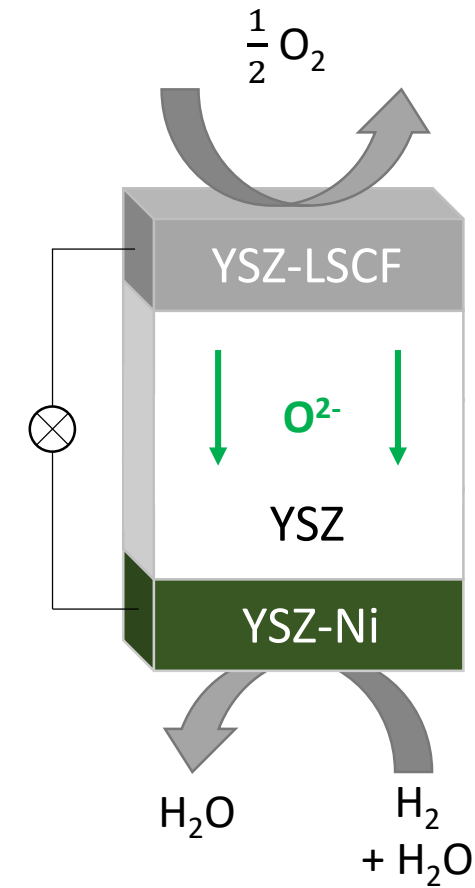
22 -26 mai 2023
Saint-Gilles (La Réunion)

Carbonates Fondus (MCFC)



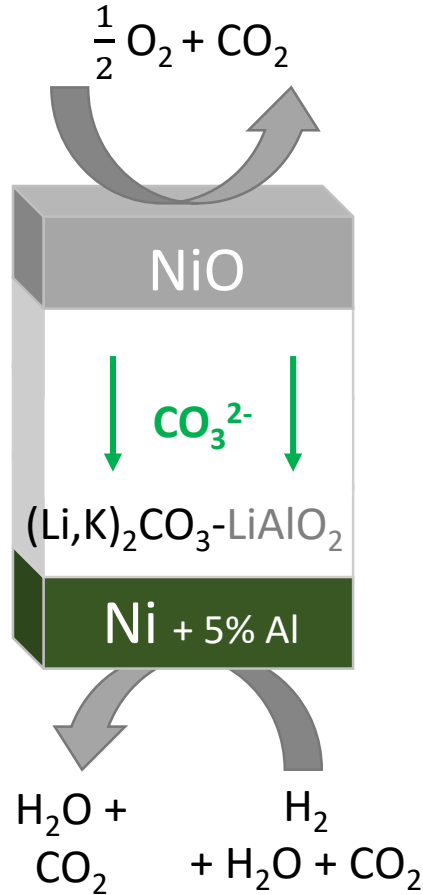
- ✓ Haute efficacité
- ✓ Pas de métaux nobles
- ✓ Reformage interne
- ✗ Contrainte thermique
- ✗ Problème de corrosion
- ✗ Dissolution des catalyseurs

Oxyde Solide (SOFC)



LSCF : $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ YSZ : Ytria Stabilized Zirconia $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

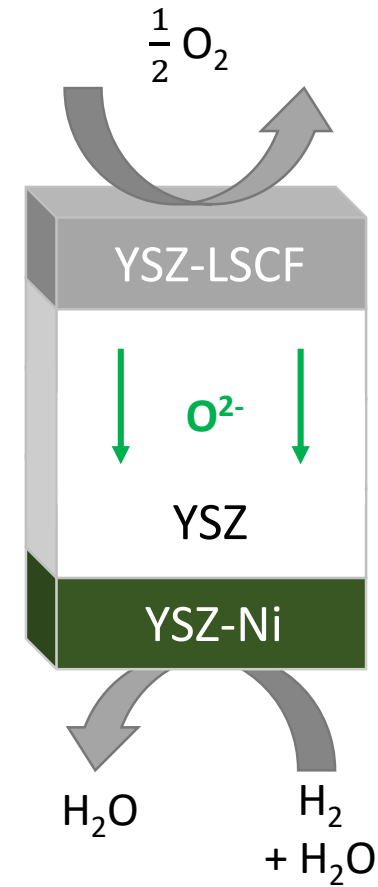
Carbonates Fondus (MCFC)



- 650 – 750 °C
- 150 mW.cm⁻² (650 °C)

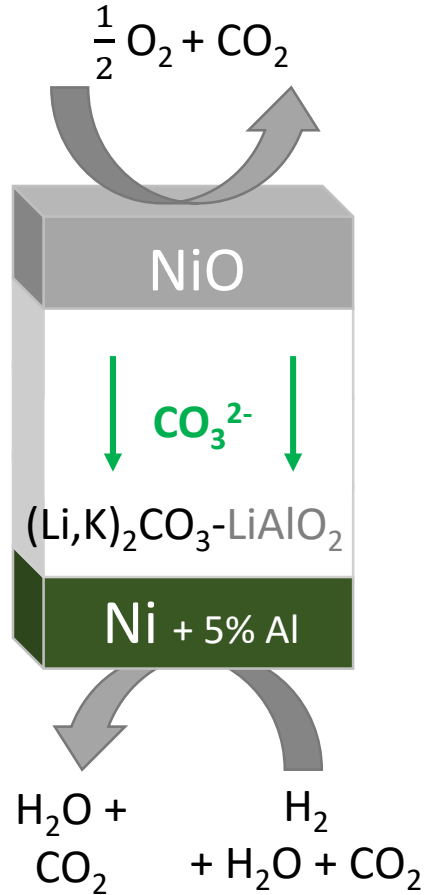
A. Kirubakaran, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol 13, n°9, p 2430-2440, 2009

Oxyde Solide (SOFC)

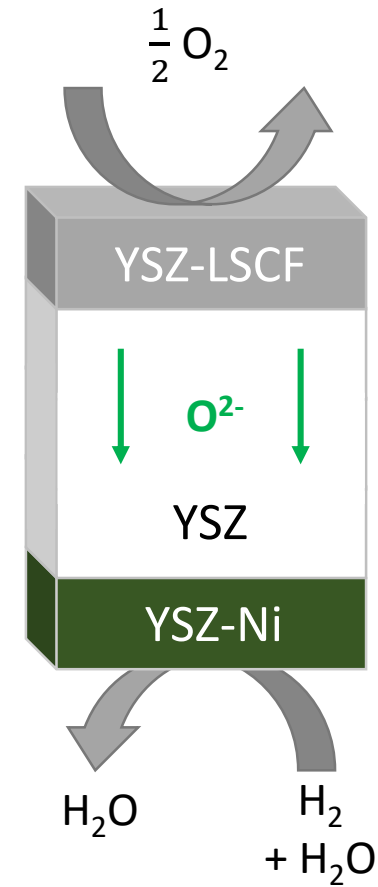


LSCF : $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ YSZ : Ytria Stabilized Zirconia $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

Carbonates Fondus (MCFC)



Oxyde Solide (SOFC)

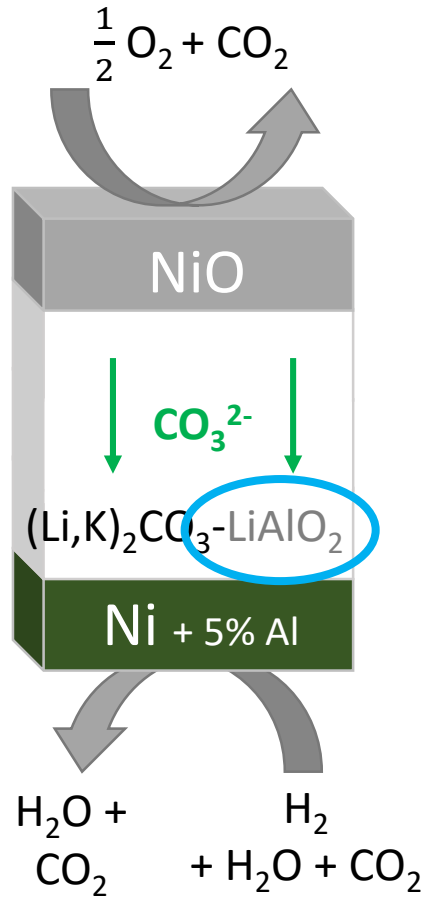


- 800 – 1000 °C
- 1000 mW cm⁻² (800 °C)

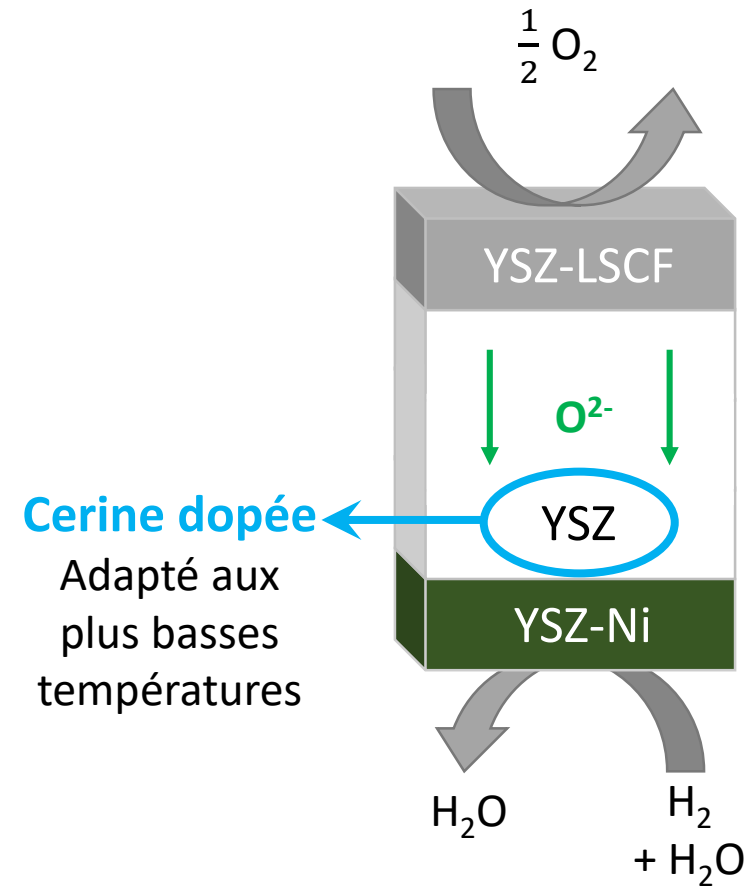
A. Kirubakaran, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol 13, n°9, p 2430-2440, 2009

LSCF : $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ YSZ : Ytria Stabilized Zirconia $Y_2O_3 - ZrO_2$

Carbonates Fondus (MCFC)

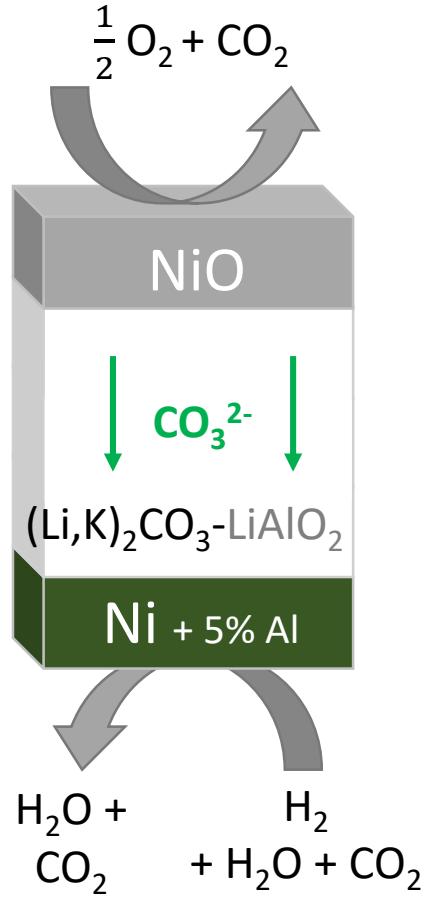


Oxyde Solide (SOFC)

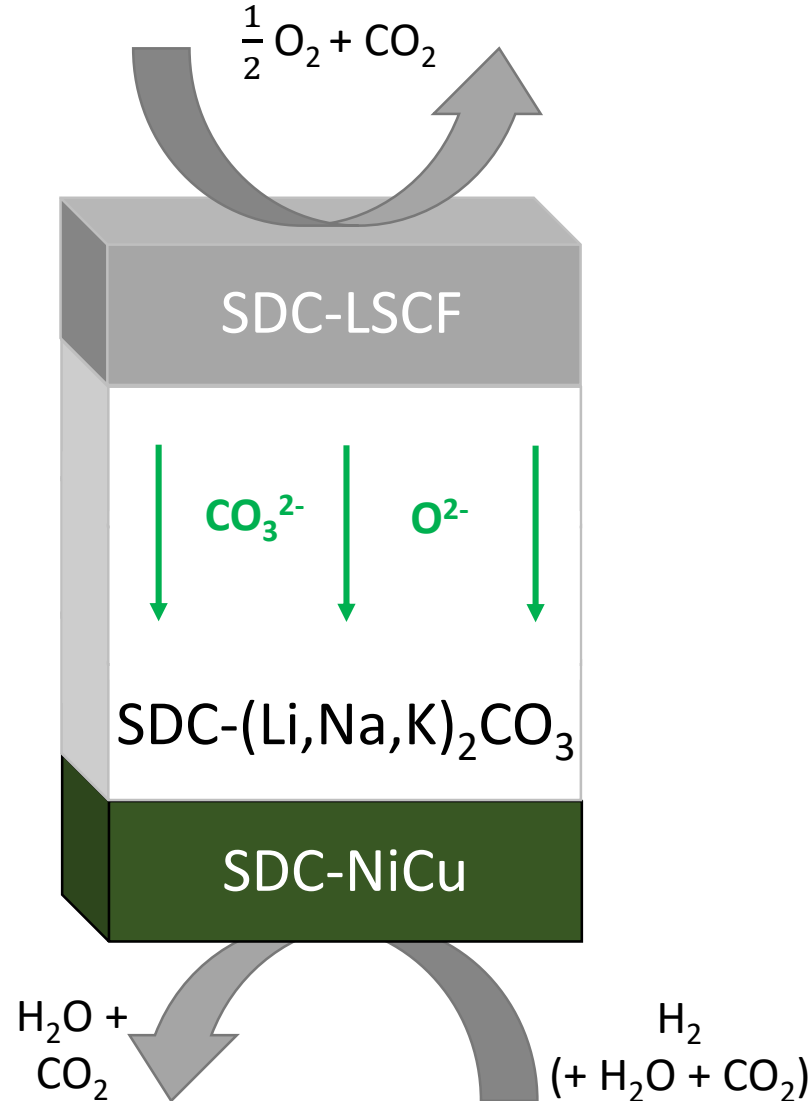


C. Ricca et al, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol 41, n°41, p. 18778-18787, 2016 SDC : Samarium Doped Ceria $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$

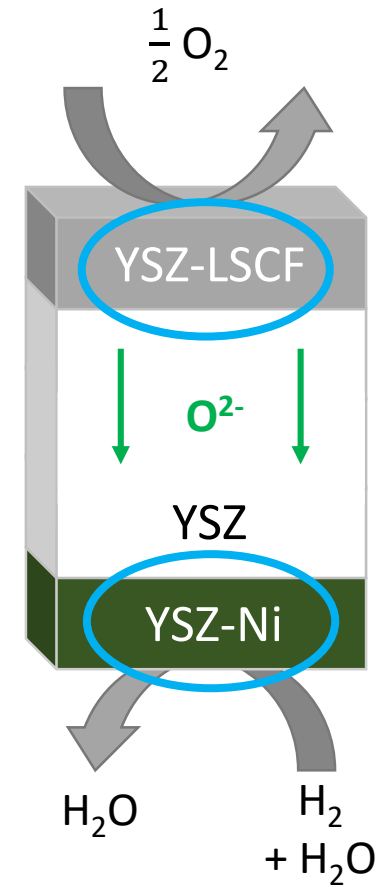
Carbonates Fondus (MCFC)



Hybride (SO/MCFC)

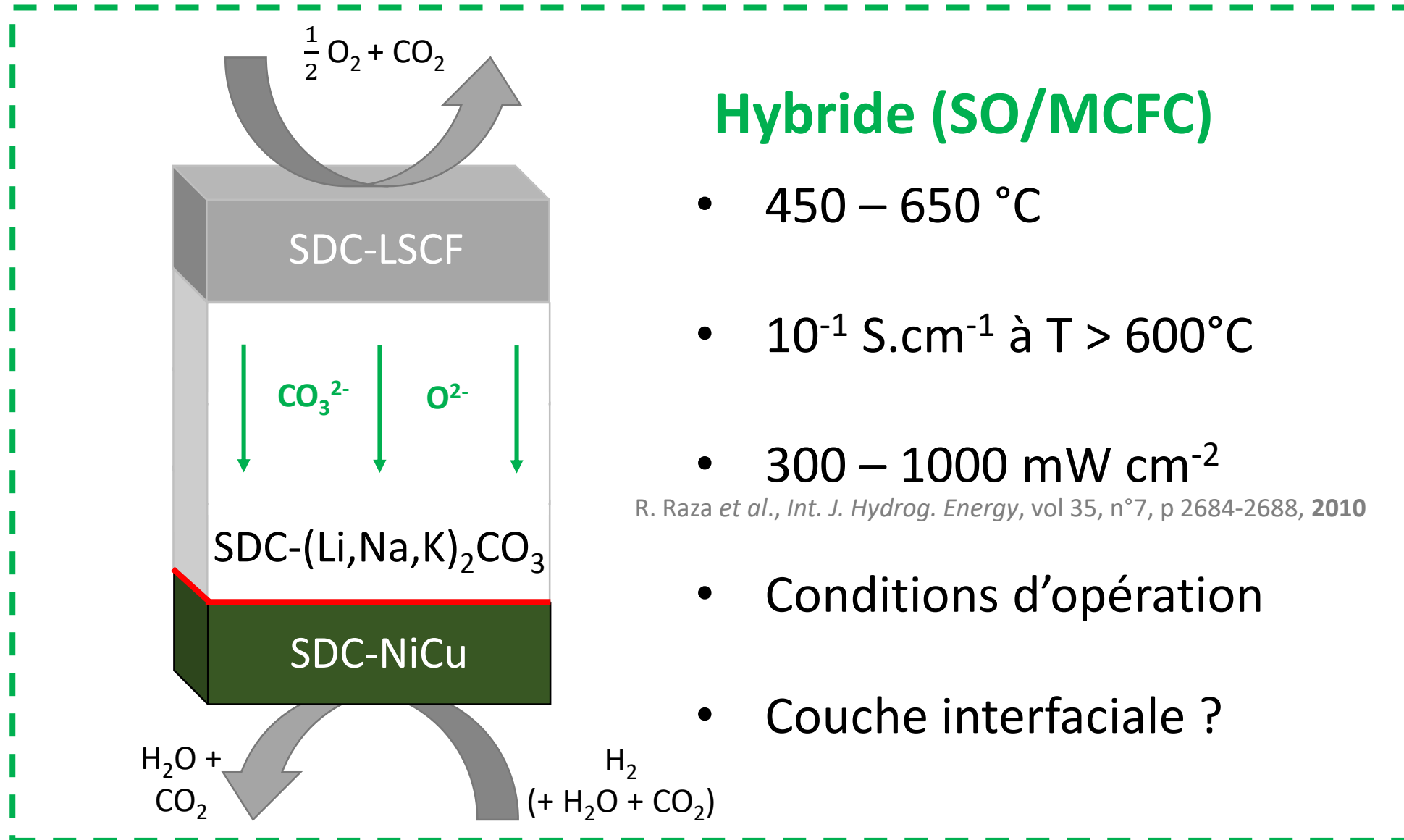


Oxyde Solide (SOFC)



*(Li:Na:K)₂CO₃ = (43,5:31,5:25) mol%

H. Meskine, Thèse, Chimie Paristech – PSL, Dec. 2020



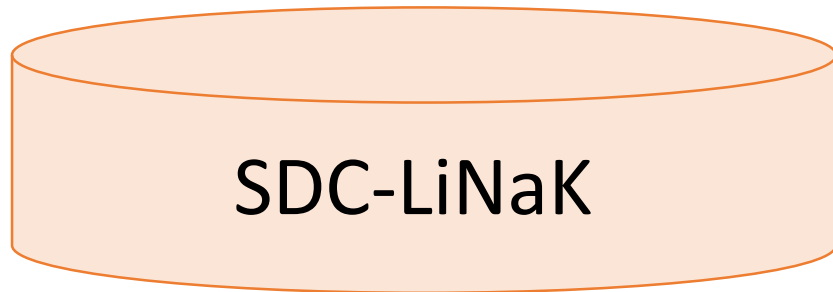
Hybride (SO/MCFC)

- 450 – 650 °C
- $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à $T > 600^\circ\text{C}$
- 300 – 1000 mW cm^{-2}

R. Raza *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol 35, n°7, p 2684-2688, 2010

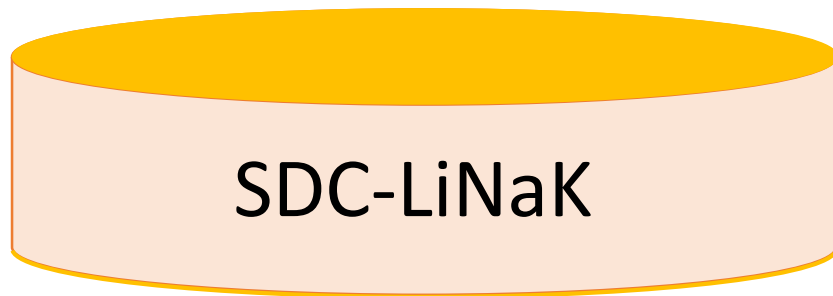
- Conditions d'opération
- Couche interfaciale ?

Référence :



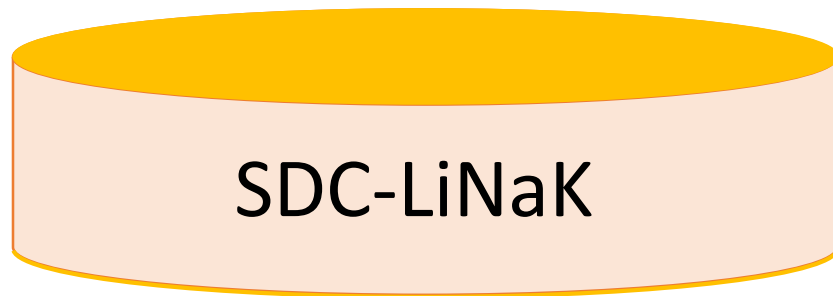
A. Grishin, Réactivité interfaciale des composés à base de CeO₂ dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température, Thèse, **2019**

Référence :
électrolyte composite + laque d'or



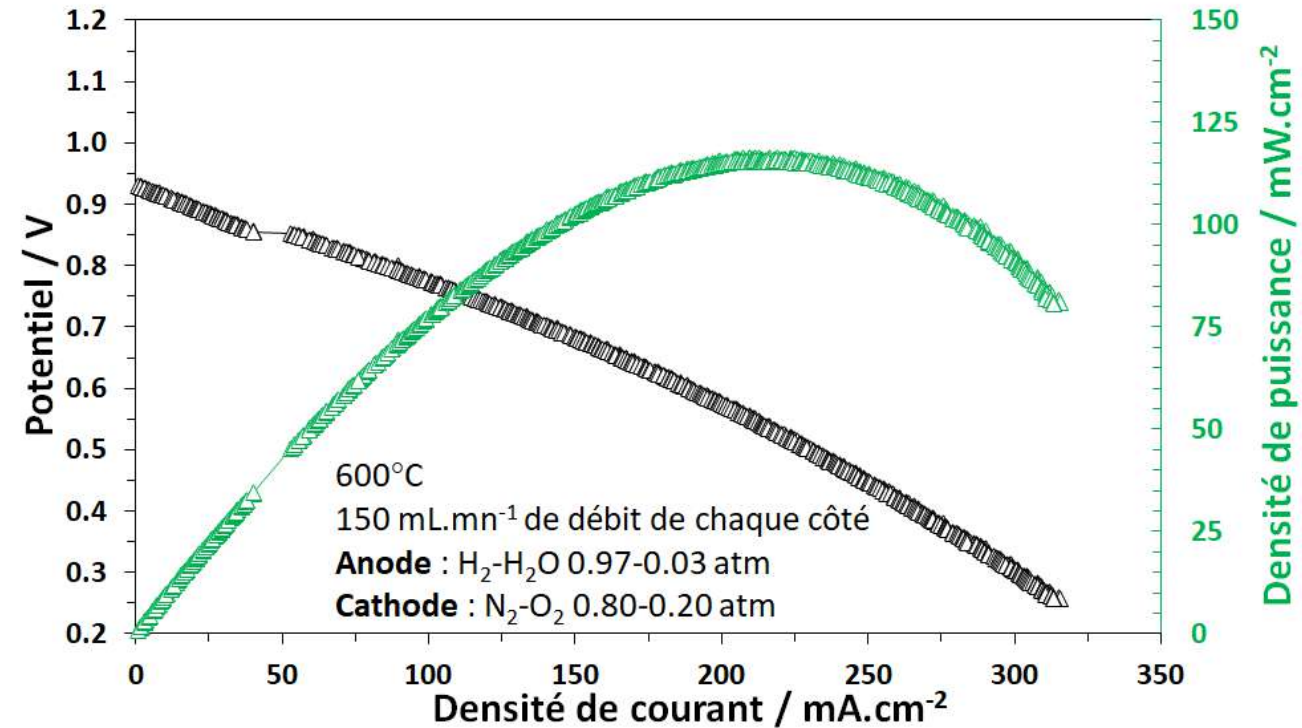
A. Grishin, Réactivité interfaciale des composés à base de CeO₂ dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température, Thèse, **2019**

Référence :
électrolyte composite + laque d'or



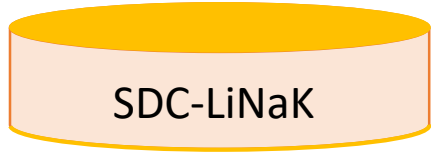
$$P_{\max} = 115 \text{ mW.cm}^{-2}$$

$$j_{0,7V} = 140 \text{ mA.cm}^{-2}$$



A. Grishin, Réactivité interfaciale des composés à base de CeO₂ dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température, Thèse, 2019

Cellule



SDC-LiNaK

Spécificité

Référence :

électrolyte composite + laque d'or

Performances

$$P_{\max} = 115 \text{ mW.cm}^{-2}$$

$$j_{0,7V} = 140 \text{ mA.cm}^{-2}$$

@600°C

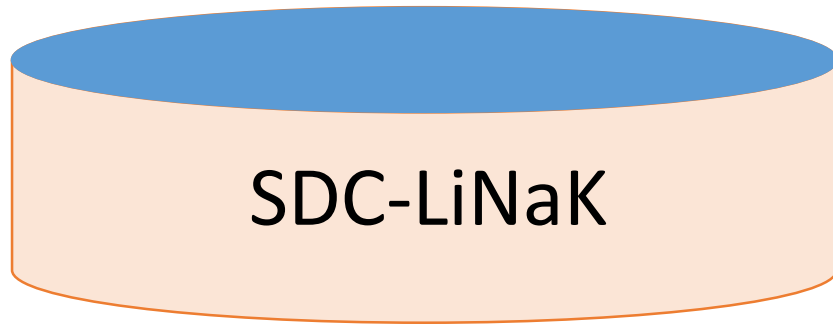
Référence



A. Grishin, Réactivité interfaciale des composés à base de CeO₂ dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température, Thèse, **2019**

Référence

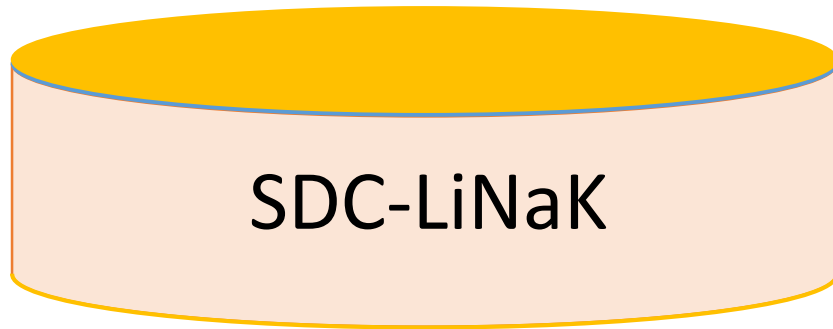
+ 1 couche interfaciale CeO_2 100 nm



A. Grishin, Réactivité interfaciale des composés à base de CeO_2 dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température, Thèse, **2019**

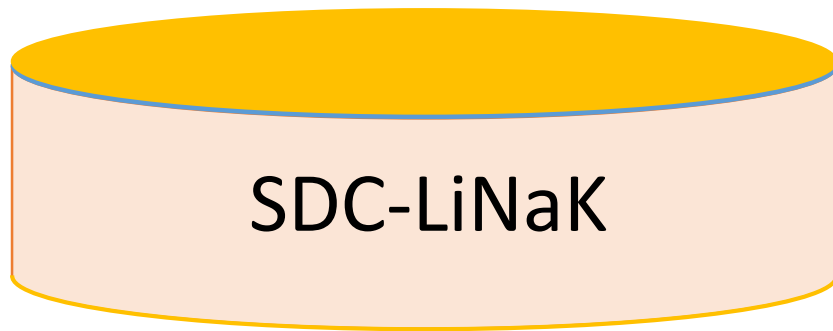
Référence

+ 1 couche interfaciale CeO_2 100 nm
+ laque d'or



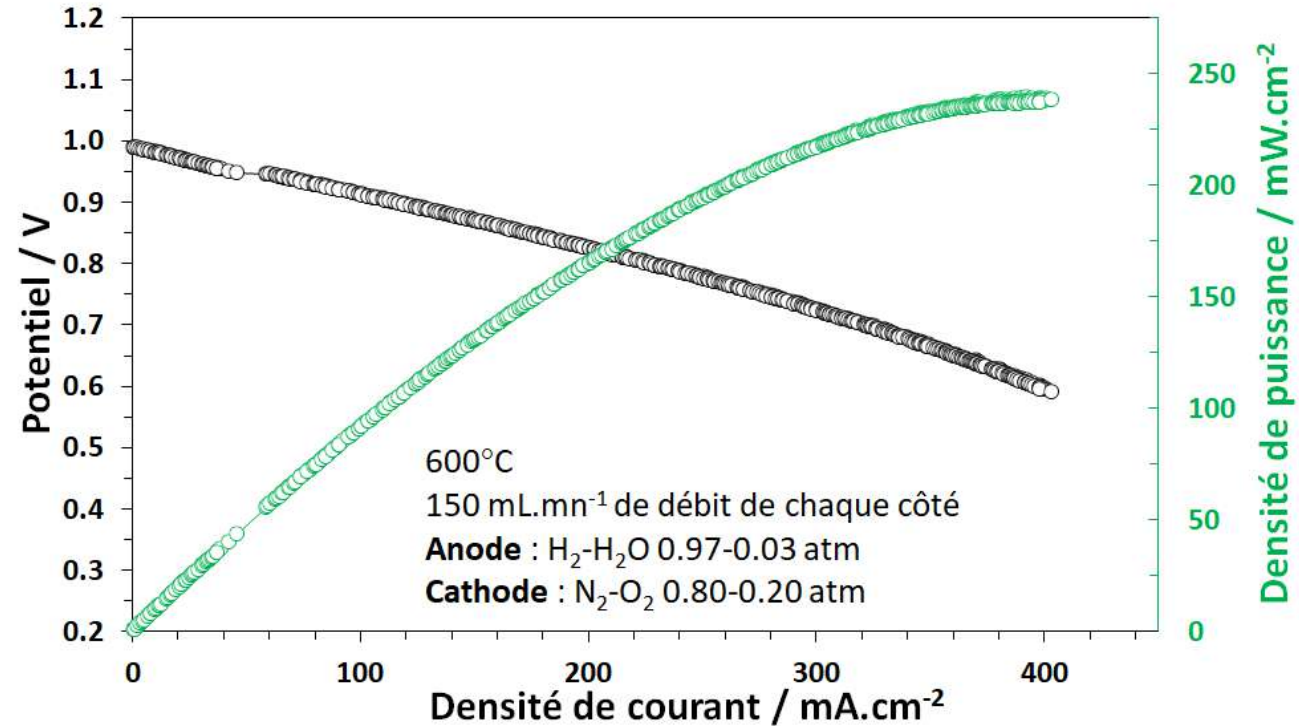
A. Grishin, Réactivité interfaciale des composés à base de CeO_2 dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température, Thèse, **2019**

Référence
 + 1 couche interfaciale CeO_2 100 nm
 + laque d'or

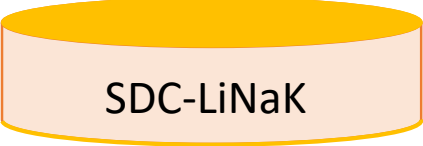
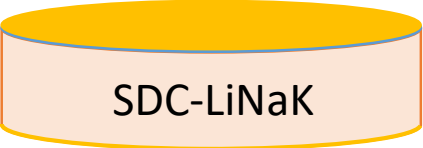


$$P_{\text{max}} = 240 \text{ mW.cm}^{-2}$$

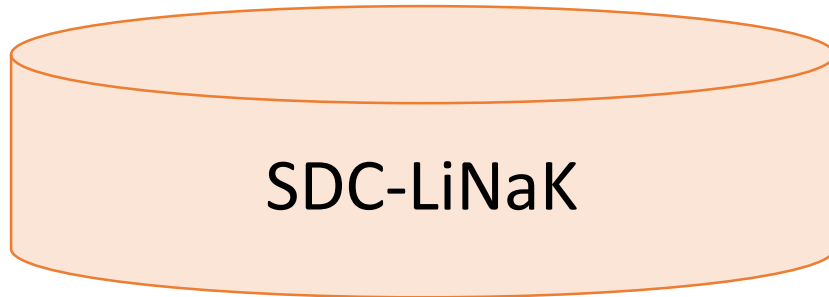
$$j_{0,7V} = 325 \text{ mA.cm}^{-2}$$



A. Grishin, Réactivité interfaciale des composés à base de CeO_2 dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température, Thèse, 2019

Cellule	Spécificité	Performances
 SDC-LiNaK	Référence : électrolyte composite + laque d'or	$P_{\max} = 115 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 140 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C
 SDC-LiNaK	Référence + 1 couche interfaciale CeO_2 100 nm + laque d'or	$P_{\max} = 240 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 325 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C

Co-pressage électrolyte
+ 1 électrode à hydrogène
+ laque d'or asymétrique

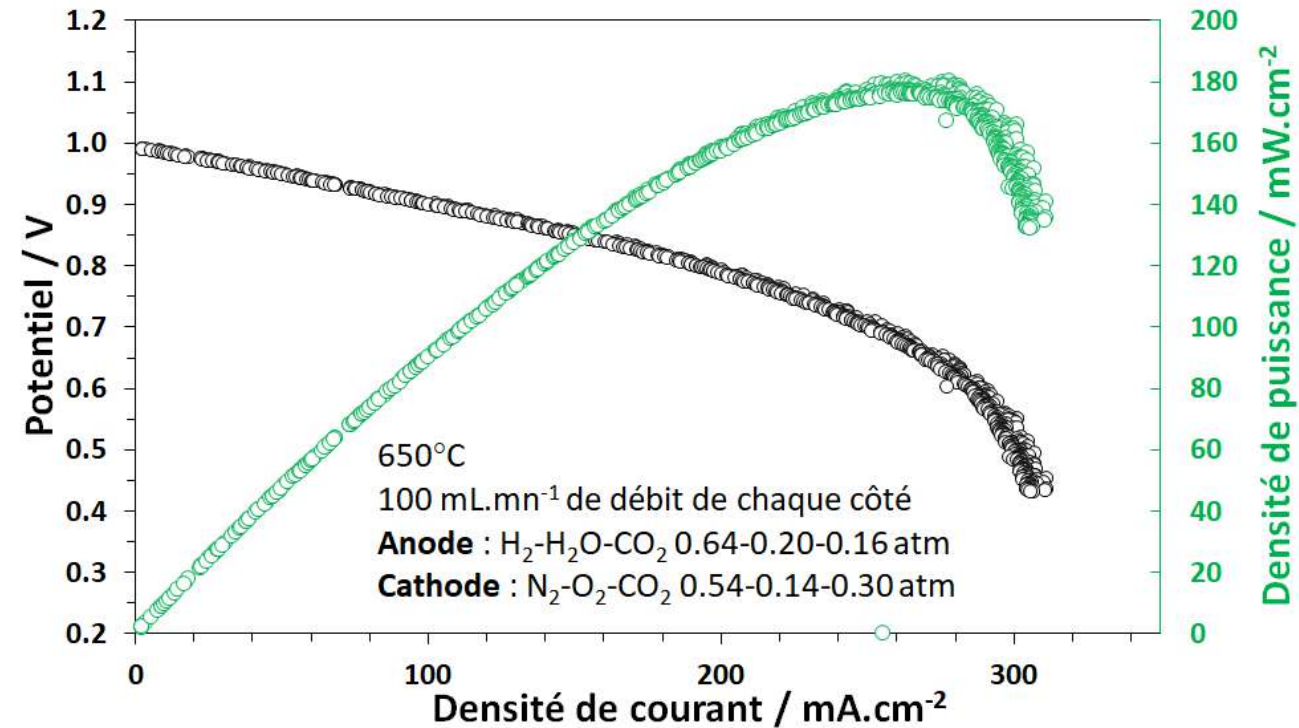


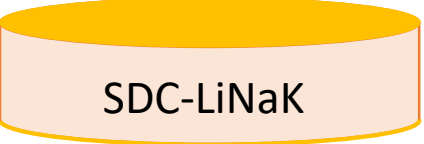
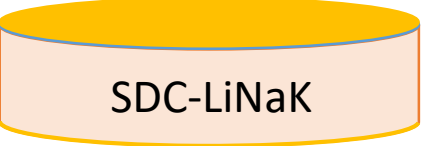
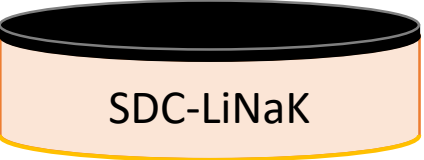
Co-pressage électrolyte
 + 1 électrode à hydrogène
 + laque d'or asymétrique



$$P_{\max} = 172 \text{ mW.cm}^{-2}$$

$$j_{0,7V} = 180 \text{ mA.cm}^{-2}$$



Cellule	Spécificité	Performances
 SDC-LiNaK	Référence : électrolyte composite + laque d'or	$P_{\max} = 115 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 140 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C
 SDC-LiNaK	Référence + 1 couche interfaciale CeO_2 100 nm + laque d'or	$P_{\max} = 240 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 325 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C
 SDC-LiNaK	Co-pressage électrolyte + 1 électrode à hydrogène + laque d'or asymétrique	$P_{\max} = 172 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 180 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C

Co-pressage électrolyte
+ 2 électrodes à hydrogène
symétrique

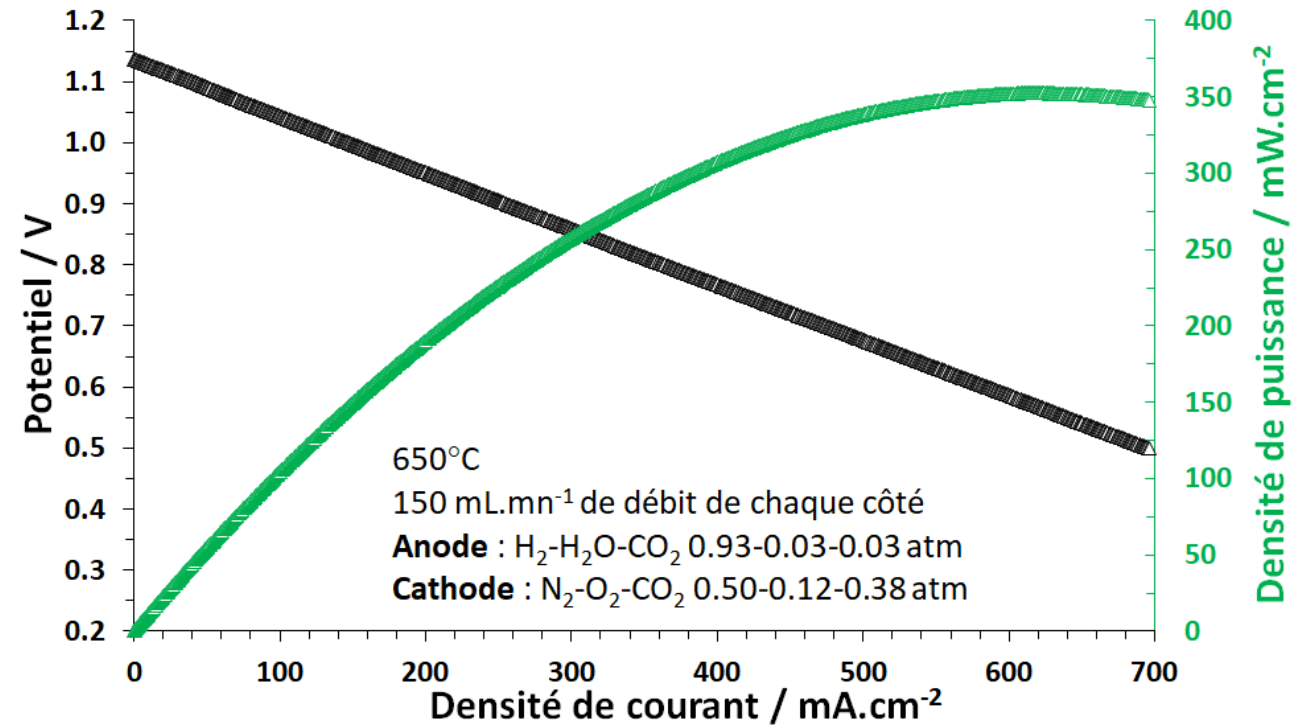


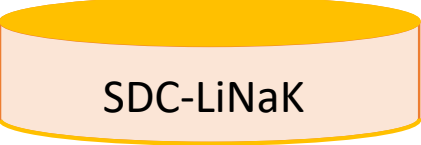
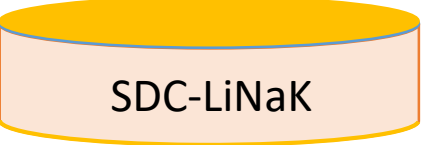


Co-pressage électrolyte
+ 2 électrodes à hydrogène
symétrique



$$P_{\max} = 350 \text{ mW.cm}^{-2}$$

$$j_{0,7V} = 475 \text{ mA.cm}^{-2}$$



Cellule	Spécificité	Performances
 SDC-LiNaK	Référence : électrolyte composite + laque d'or	$P_{\max} = 115 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 140 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C
 SDC-LiNaK	Référence + 1 couche interfaciale CeO_2 100 nm + laque d'or	$P_{\max} = 240 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 325 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C
 SDC-LiNaK	Co-pressage électrolyte + 1 électrode à hydrogène + laque d'or asymétrique	$P_{\max} = 172 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 180 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C
 SDC-LiNaK	Co-pressage électrolyte + 2 électrodes à hydrogène symétrique	$P_{\max} = 350 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 475 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C

Électrolyte + sérigraphie
2 électrodes à hydrogène
symétrique

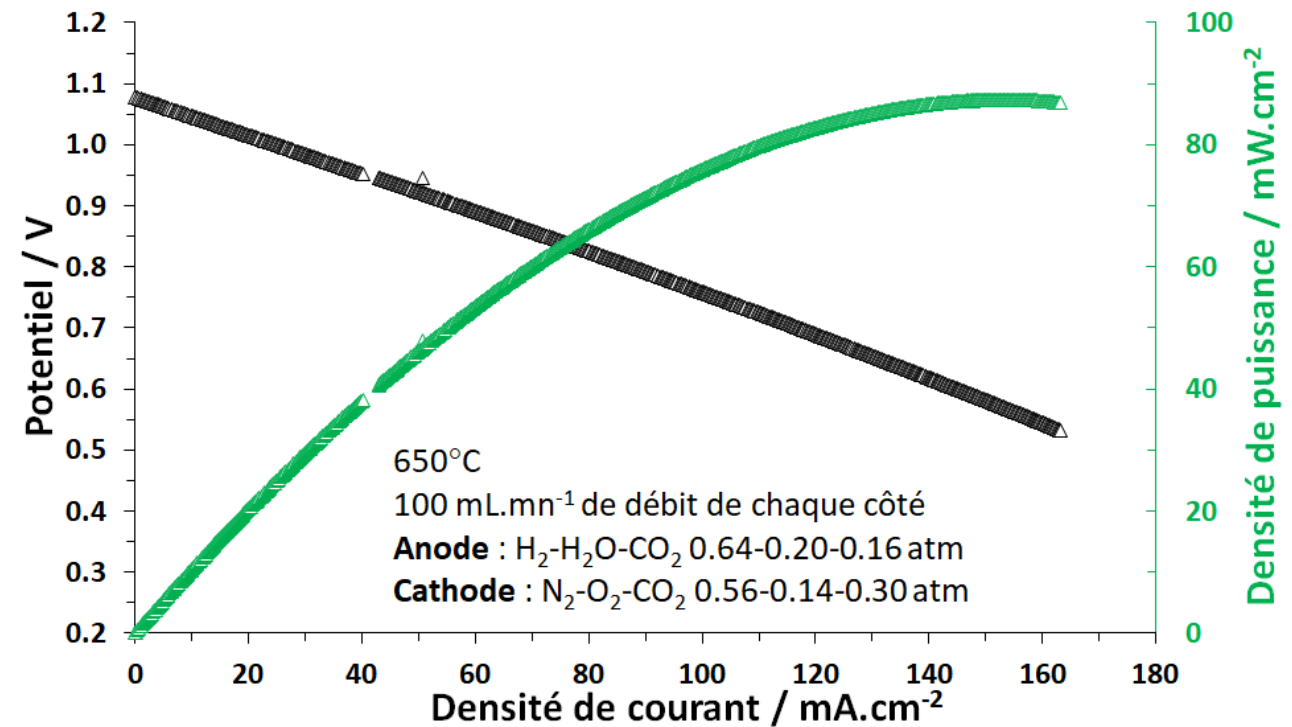


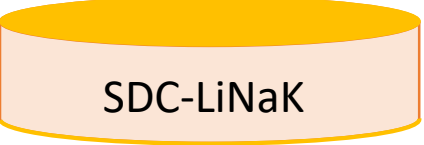
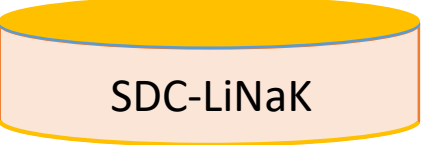



Électrolyte + sérigraphie
 2 électrodes à hydrogène
 symétrique

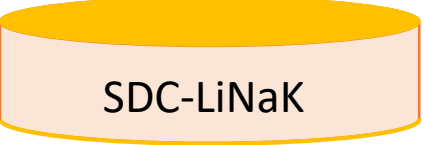

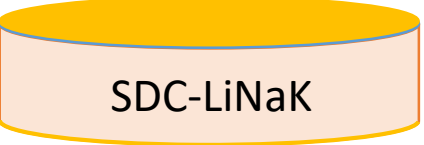





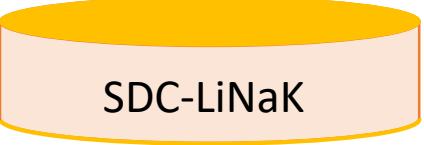
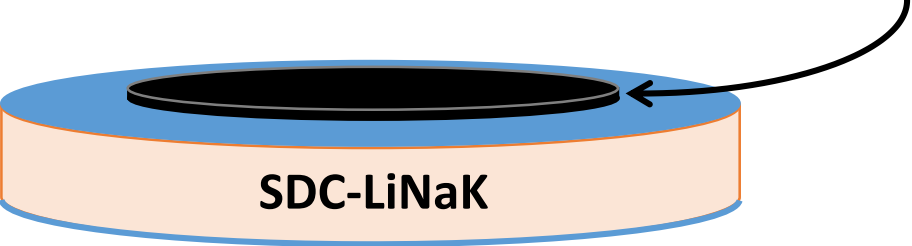
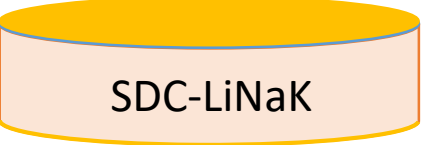



$$P_{\max} = 90 \text{ mW.cm}^{-2}$$

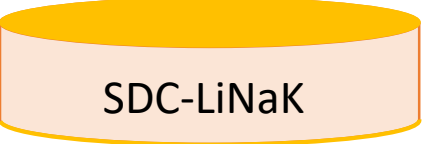

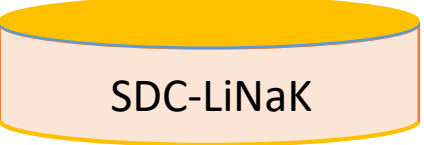



$$j_{0,7V} = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$$



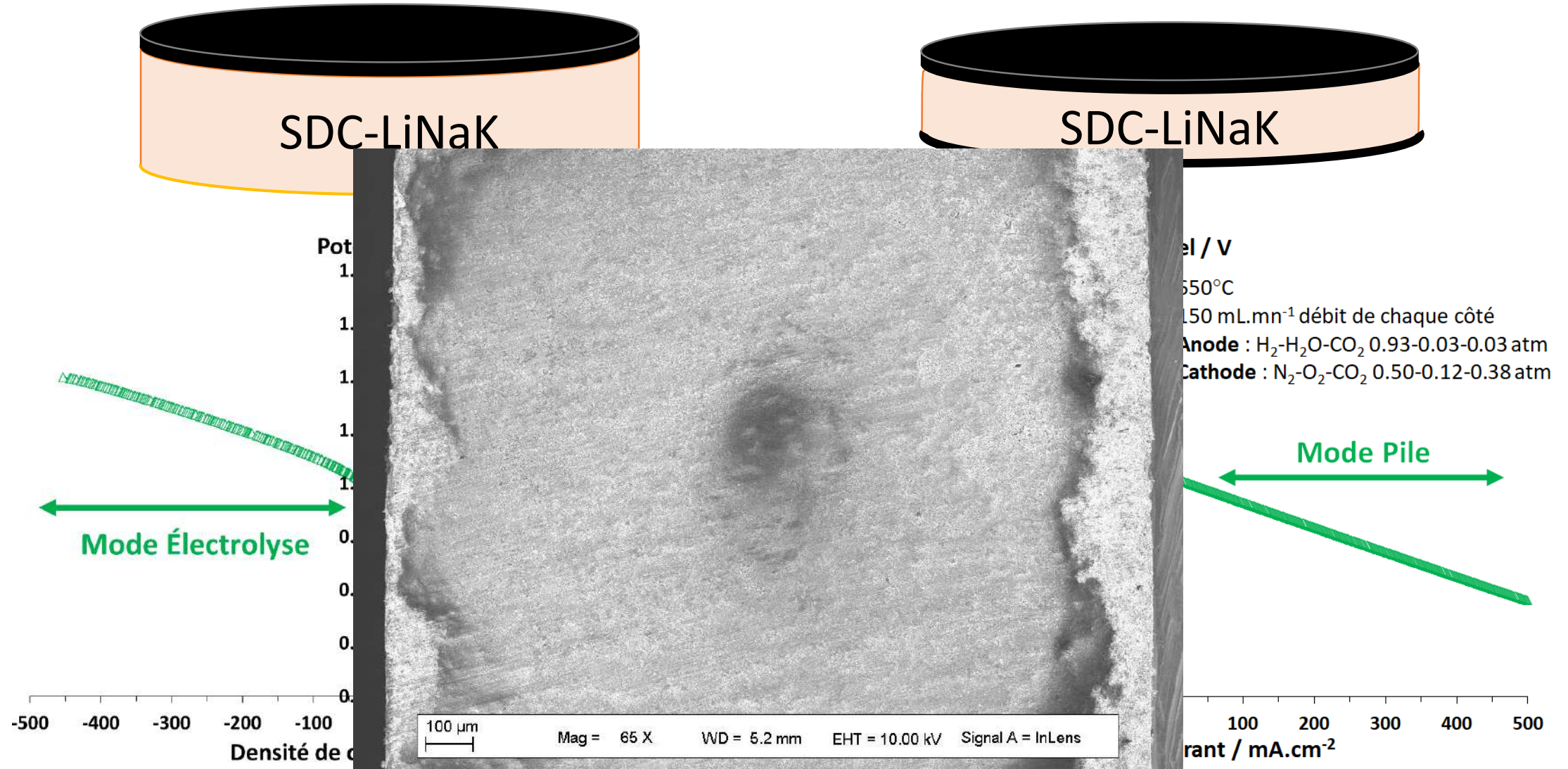
Cellule	Spécificité	Performances
 SDC-LiNaK	Référence : électrolyte composite + laque d'or	$P_{\max} = 115 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 140 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C
 SDC-LiNaK	Référence + 1 couche interfaciale CeO_2 100 nm + laque d'or	$P_{\max} = 240 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 325 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C
 SDC-LiNaK	Co-pressage électrolyte + 1 électrode à hydrogène + laque d'or asymétrique	$P_{\max} = 172 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 180 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C
 SDC-LiNaK	Co-pressage électrolyte + 2 électrodes à hydrogène symétrique	$P_{\max} = 350 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 475 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C
 SDC-LiNaK	Électrolyte + sérigraphie 2 électrodes à hydrogène symétrique	$P_{\max} = 90 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C

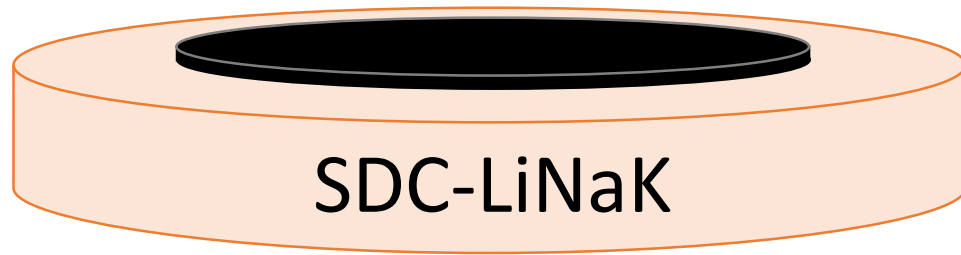
Cellule	Spécificité	Performances	Cellule optimale potentielle
	Référence : électrolyte composite + laque d'or	$P_{max} = 115 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 140 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C	<p>Électrolyte</p> <p>+ 2 couches interfaciales</p> 
	Référence + 1 couche interfaciale CeO_2 100 nm + laque d'or	$P_{max} = 240 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 325 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C	
	Co-pressage électrolyte + 1 électrode à hydrogène + laque d'or asymétrique	$P_{max} = 172 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 180 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C	
	Co-pressage électrolyte + 2 électrodes à hydrogène symétrique	$P_{max} = 350 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 475 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C	
	Électrolyte + sérigraphie 2 électrodes à hydrogène symétrique	$P_{max} = 90 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C	

Cellule	Spécificité	Performances	Cellule optimale potentielle
	Référence : électrolyte composite + laque d'or	$P_{max} = 115 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 140 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C	<p>Électrolyte</p> <p>+ 2 couches interfaciales</p> <p>+ sérigraphie électrode à hydrogène</p> 
	Référence + 1 couche interfaciale CeO_2 100 nm + laque d'or	$P_{max} = 240 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 325 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C	
	Co-pressage électrolyte + 1 électrode à hydrogène + laque d'or asymétrique	$P_{max} = 172 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 180 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C	
	Co-pressage électrolyte + 2 électrodes à hydrogène symétrique	$P_{max} = 350 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 475 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C	
	Électrolyte + sérigraphie 2 électrodes à hydrogène symétrique	$P_{max} = 90 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C	

Cellule	Spécificité	Performances	Cellule optimale potentielle
	Référence : électrolyte composite + laque d'or	$P_{max} = 115 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 140 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C	<p>Électrolyte</p> <p>+ 2 couches interfaciales</p> <p>+ sérigraphie électrode à hydrogène</p>  <p>+ sérigraphie électrode à oxygène</p>
	Référence + 1 couche interfaciale CeO_2 100 nm + laque d'or	$P_{max} = 240 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 325 \text{ mA.cm}^{-2}$ @600°C	
	Co-pressage électrolyte + 1 électrode à hydrogène + laque d'or asymétrique	$P_{max} = 172 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 180 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C	
	Co-pressage électrolyte + 2 électrodes à hydrogène symétrique	$P_{max} = 350 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 475 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C	
	Électrolyte + sérigraphie 2 électrodes à hydrogène symétrique	$P_{max} = 90 \text{ mW.cm}^{-2}$ $j_{0,7V} = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$ @650°C	

La réversibilité atteinte grâce au développement d'électrodes adaptées





Le but :

- Fabriquer des cellules de manière + répétable
- Améliorer l'étanchéité avec les bancs Fiaxell
- Diminuer l'épaisseur des électrodes
- Combiner les électrodes aux couches interfaciales
- Obtenir des performances électrochimiques + répétables permettant d'identifier les paramètres optimaux

La préparation :

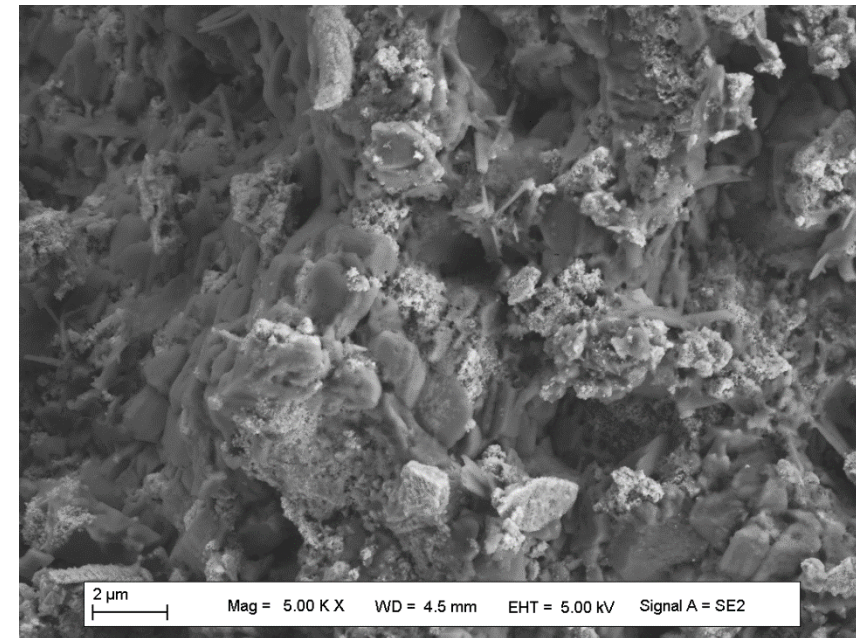
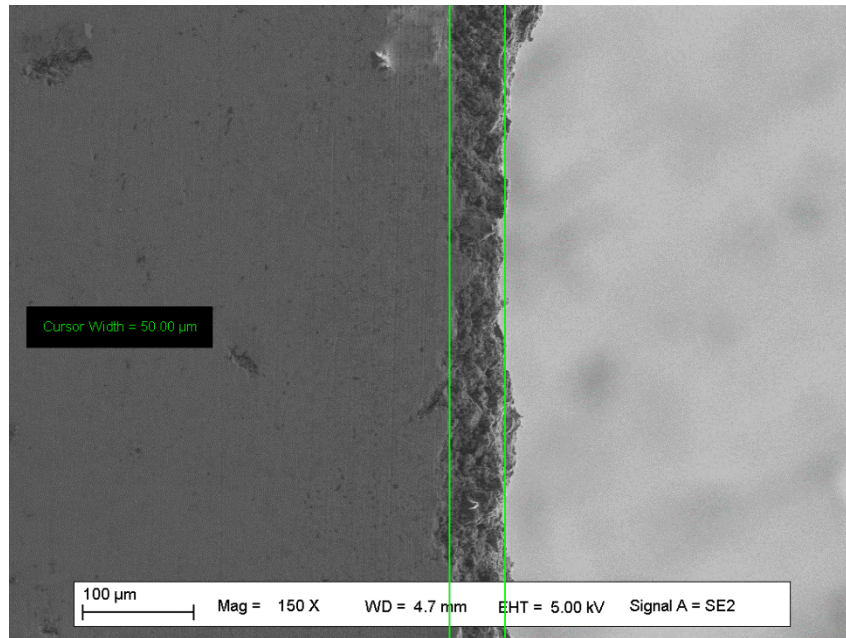
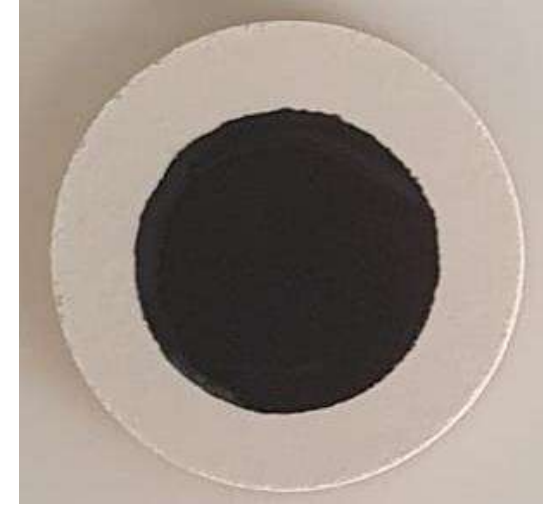
Composition de l'encre : 43 %mas de poudre

54%mas de α -terpineol

3%mas d'éthyl-cellulose

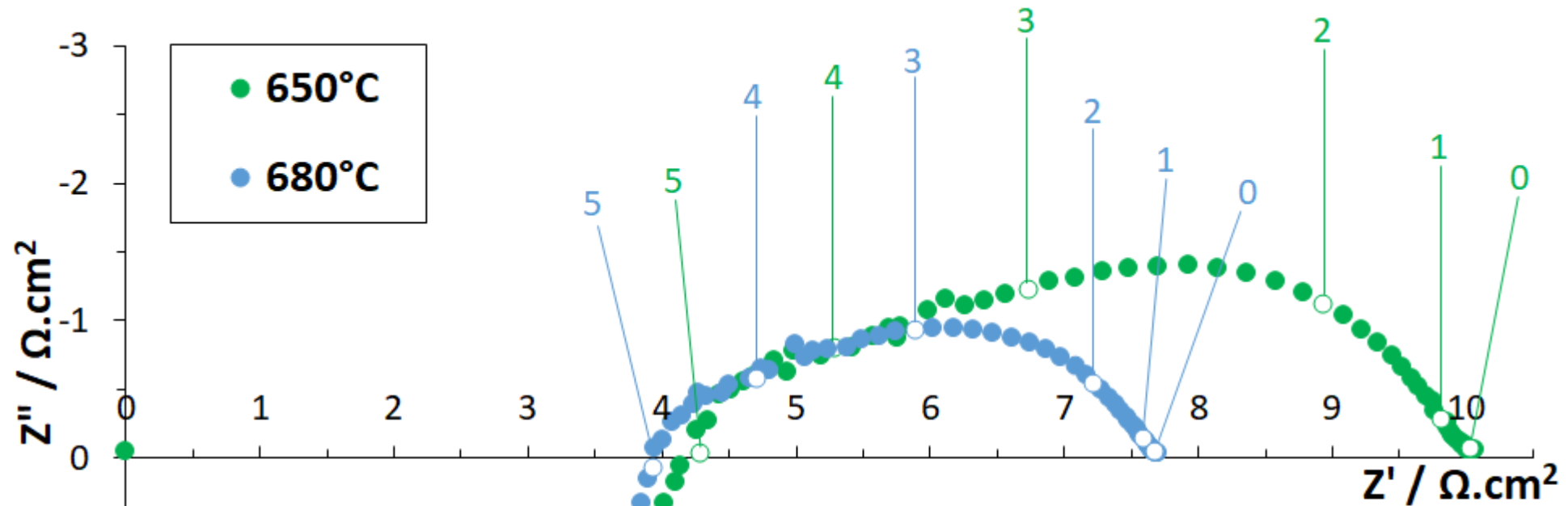
Frittage à 600°C pendant 1h

1 seul dépôt : environ 50 μm d'épaisseur



Les premières performances :

Comportement de l'électrode avec la température



A = 70 mV

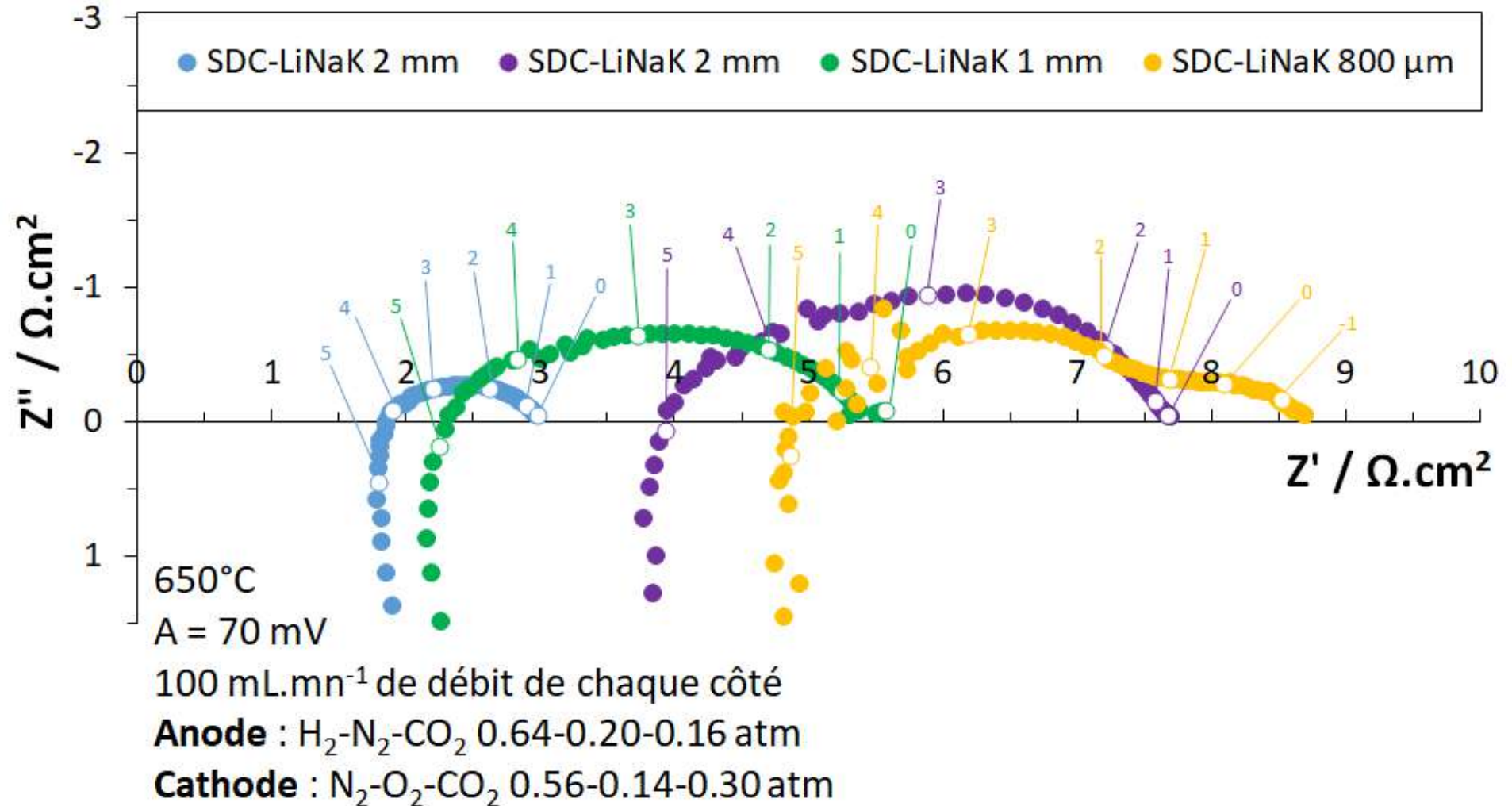
100 mL.mn⁻¹ de débit de chaque côté

Anode : H₂-N₂-CO₂ 0.64-0.20-0.16 atm

Cathode : N₂-O₂-CO₂ 0.56-0.14-0.30 atm

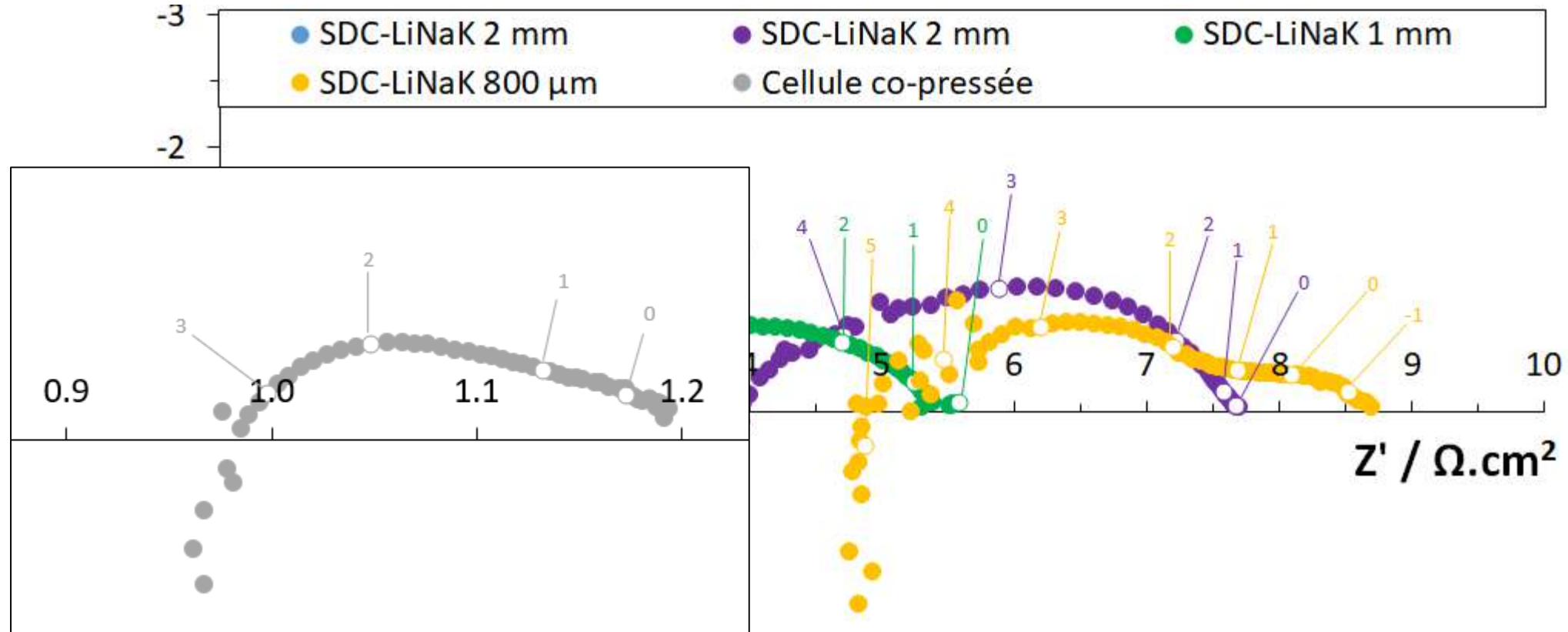
Les premières performances :

L'aspect des Nyquist pour quelques électrolytes d'épaisseur différentes + sérigraphie



Les premières performances :

L'aspect des Nyquist pour quelques électrolytes d'épaisseur différentes + sérigraphie



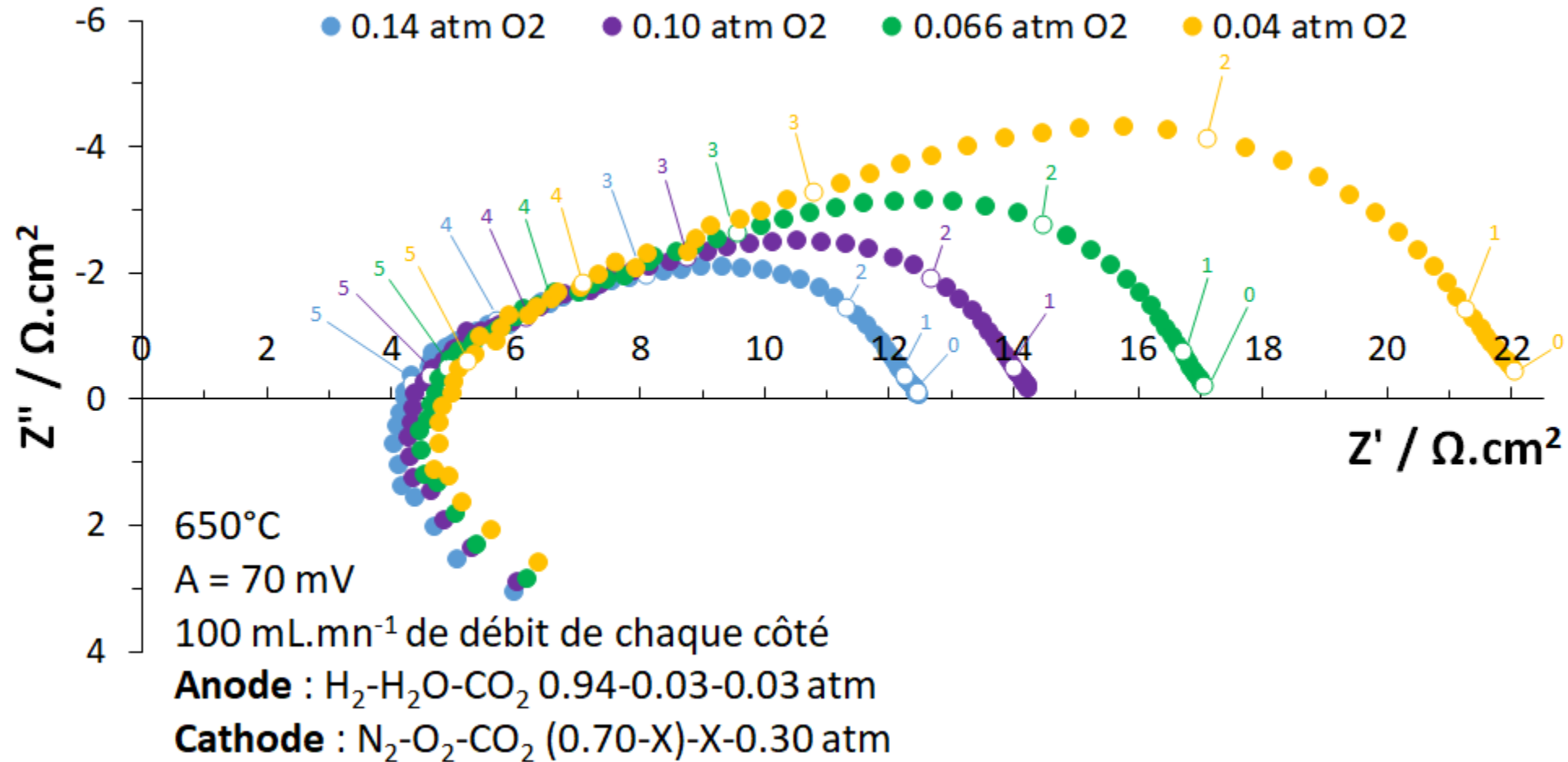
100 mL.mn⁻¹ de débit de chaque côté

Anode : H₂-N₂-CO₂ 0.64-0.20-0.16 atm

Cathode : N₂-O₂-CO₂ 0.56-0.14-0.30 atm

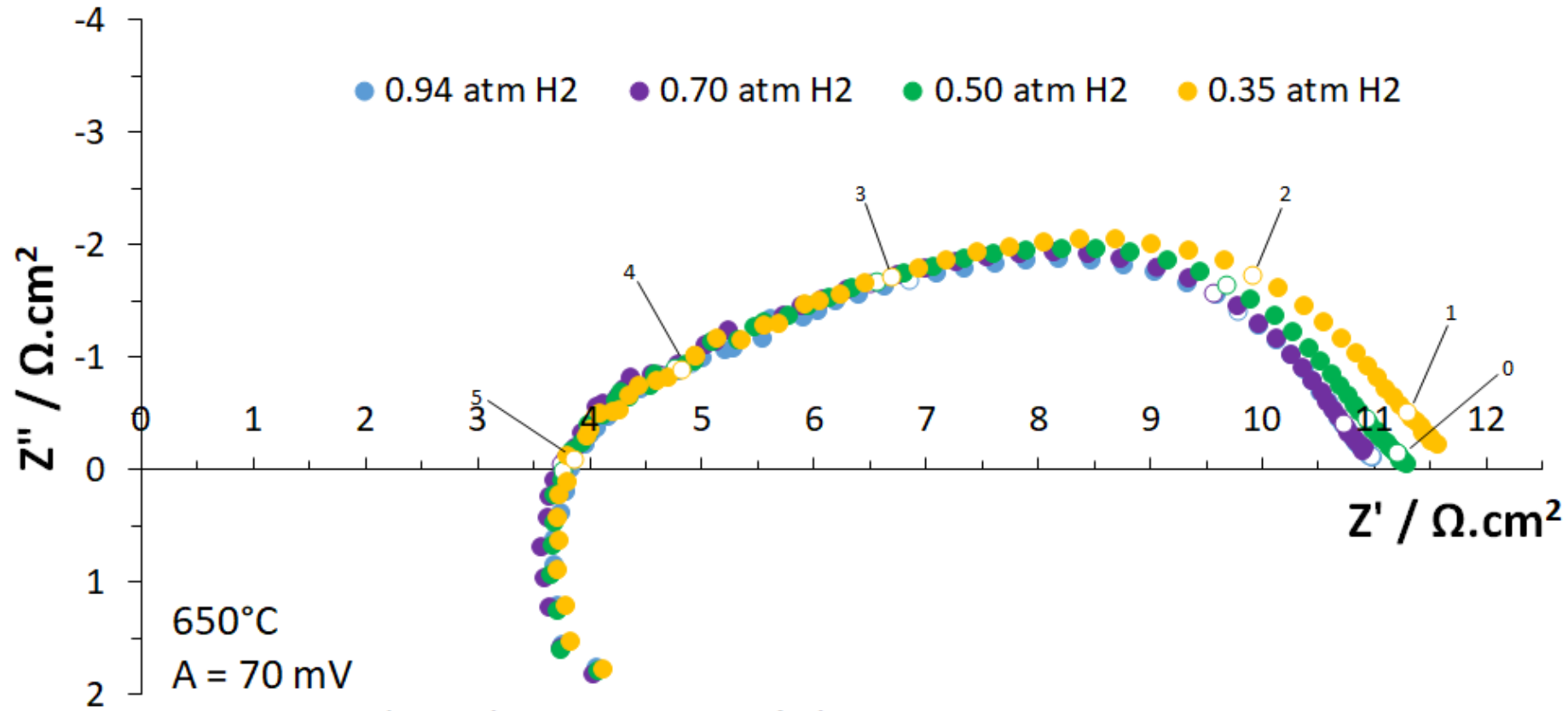
Les premières performances :

Spectroscopie d'impédance



Les premières performances :

Spectroscopie d'impédance



Anode : H₂-N₂-H₂O-CO₂ X-(0.94-X)-0.03-0.03 atm

Cathode : N₂-O₂-CO₂ 0.50-0.12-0.38 atm

✓ Référence

Performances déjà élevées sans électrodes adaptées

✓ Couche Interfaciale CeO_2 (100 nm)

Effet catalytique à l'interface (impédance totale)

Performances multipliées x 2 par rapport à la référence

✓ Co-pressage symétrique

Électrode à H_2 base Ni-Cu

Performance de 350 mW.cm^{-2} déjà atteinte

Réversibilité démontrée

Limites atteintes dans cette configuration

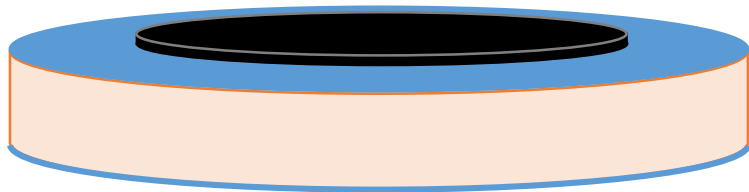
✓ Sérigraphie symétrique

Électrode à H_2 base Ni-Cu

Performance de 90 mW.cm^{-2} atteinte

Bon comportement mais impédance trop élevée

Porosité insuffisante, problème de diffusion et réduction



→ Couche interfaciale

Intégration d'une couche des deux côtés (cell réversible)

Intégration de couches de cérine dopée: YDC, SDC

Dépôt par PVD (FEMTO)

→ Co-pressage

Adoption d'une électrode adaptée du côté oxygène

Une étude plus approfondie en mode électrolyse

→ Sérigraphie

Optimiser la composition de l'encre et notamment améliorer la dispersion.

Améliorer l'accroche de la couche sérigraphiée

Optimiser la composition de l'électrod

→ La cellule optimale potentielle

Réaliser une cellule avec deux couches interfaciales combinées avec des électrodes adaptées sérigraphiées

Objectif d'atteindre 500 mW.cm^{-2} ou +.

Merci pour votre attention !!

