

Plénières de la Fédération HYDROGENE (FRH2)
**Synthèse de nouveaux matériaux pour électrode
à hydrogène fonctionnant à haute température
(EHT)**

Laura Huc

Encadrement : Christophe Tenailleau et Pascal Lenormand

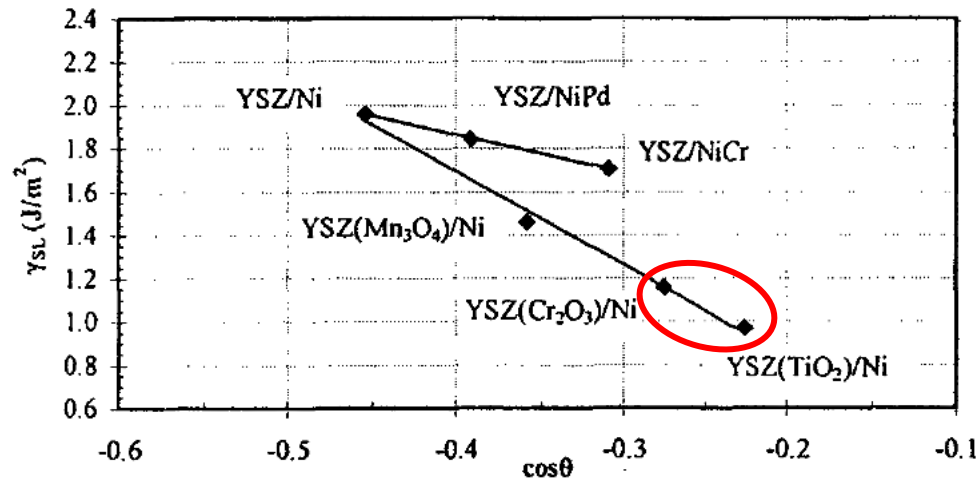
24/05/2023

Problématique = Déplétion et agglomération du Ni dans les électrodes à H₂ des piles à combustibles (SOFC et SOEC)

→ Etude dans le cas SOEC

Solution = Substitution du Zr par Ti ou Cr dans 8YSZ^[1]

- L'ajout de Ti à la surface de 8YSZ → $\searrow \gamma_{SL}$ (= énergie interfaciale entre 8YSZ et Ni) → \searrow angle de contact → amélioration de la mouillabilité → \searrow diminution de l'agglomération de Ni^[1]



γ_{SL} calculée en fonction de $\cos(\theta)$ entre le Ni et le substrat à 1500°C^[1]

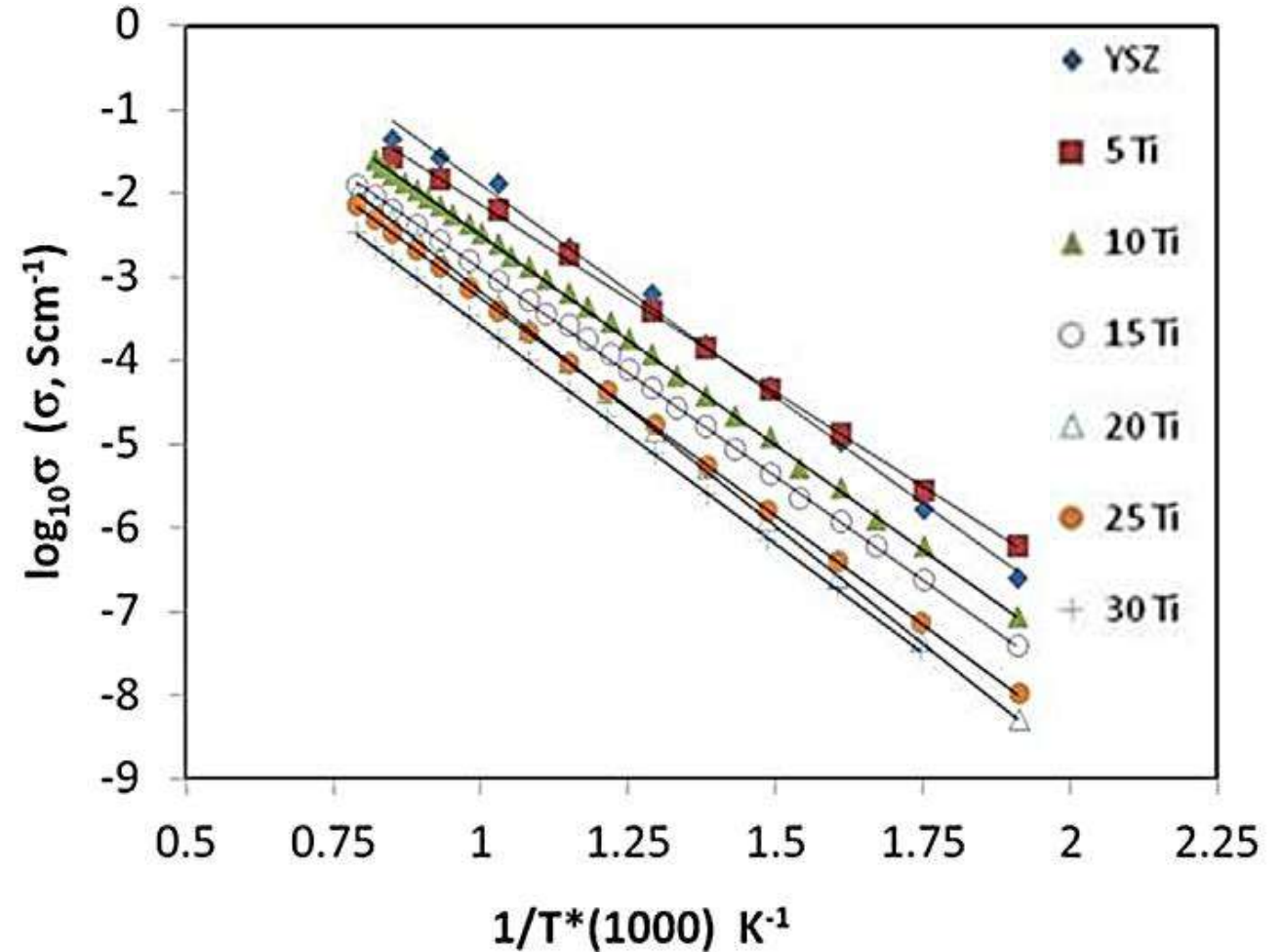
System	Contact angles (θ) at 1773K in Ar + 4volH ₂ % atmosphere
YSZ/Ni	$\theta=117^\circ$
YSZ/TiO ₂ /Ni	$\theta=103^\circ$
YSZ/Cr ₂ O ₃ /Ni	$\theta=106^\circ$
YSZ/Mn ₃ O ₄ /Ni	$\theta=111^\circ$
YSZ/NiCr	$\theta=108^\circ$
YSZ/NiPd	$\theta=113^\circ$

Angles de contact entre la céramique et le Ni^[1]

- La substitution de Ti dans 8YSZ \rightarrow \searrow γ_{SL} \rightarrow
 \searrow angle de contact \rightarrow amélioration de la mouillabilité
 \rightarrow \searrow diminution de l'agglomération de Ni^[2]

Systems	θ (deg)	γ_{SL} (J/m ²)	$\gamma_{SV,oxide}$ (J/m ²)
Ni/8YSZ	117.0	1.793	1.002
Ni/8YSZ5T	107.1	1.202	0.690
Ni/10YSZ5T	112.1	1.506	0.851
Ni/12.5YSZ5T	113.1	1.559	0.879
Ni/8YSZ10T	105.7	1.116	0.645
Ni/10YSZ10T	110.5	1.410	0.800
Ni/12.5YSZ15T	104.6	1.047	0.609

θ , γ_{SL} et γ_{SV} à 1500°C sous Ar/4% H₂^[2]



\nearrow %Ti \rightarrow \searrow σ \rightarrow compromis + étude de l'impact de Ti sur la structure

[2] Mantzouris *et al.* J Mater Sci. 2005

[3] Colomer *et al.* Journal of Alloys and Compounds. 2016

- Synthèse de poudre de zircone yttrée substituée au titane (TiO_2) avec taux d'Y constant
 ⇒ choix de **1; 3; 5 et 10 %_{mol} de Ti**

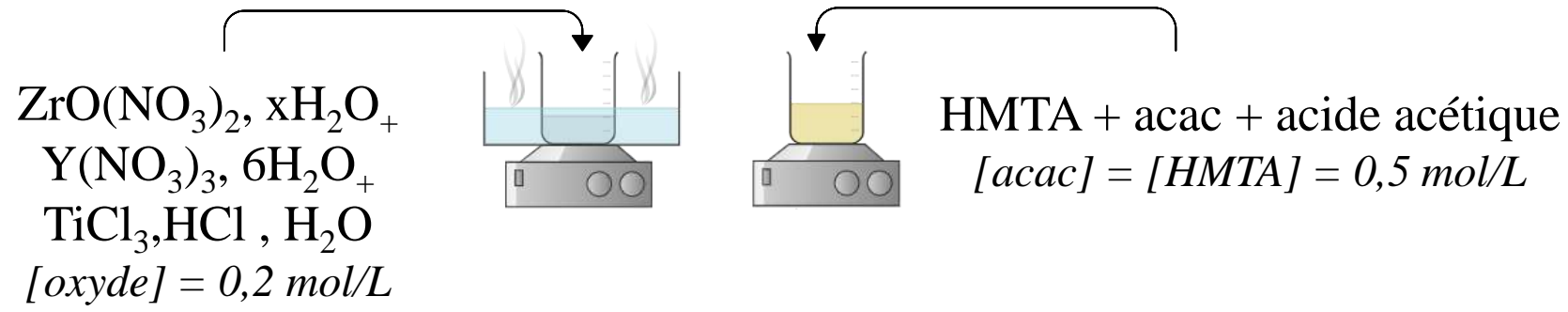
- $S_{\text{spécifique}} \sim 5\text{-}15 \text{ m}^2/\text{g}$
- Taille < **1 μm**
- Conductivité ionique à $900^\circ\text{C} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$

→ Utilisation d'une **synthèse dérivée du procédé Pechini** = **contrôle de la stœchiométrie** + **contrôle de la granulométrie (~ nm)**

- Etude de l'impact du Ti dans la structure de la zircone yttrée
- Compréhension des mécanismes de transport et d'agglomération du Ni

Nomenclature

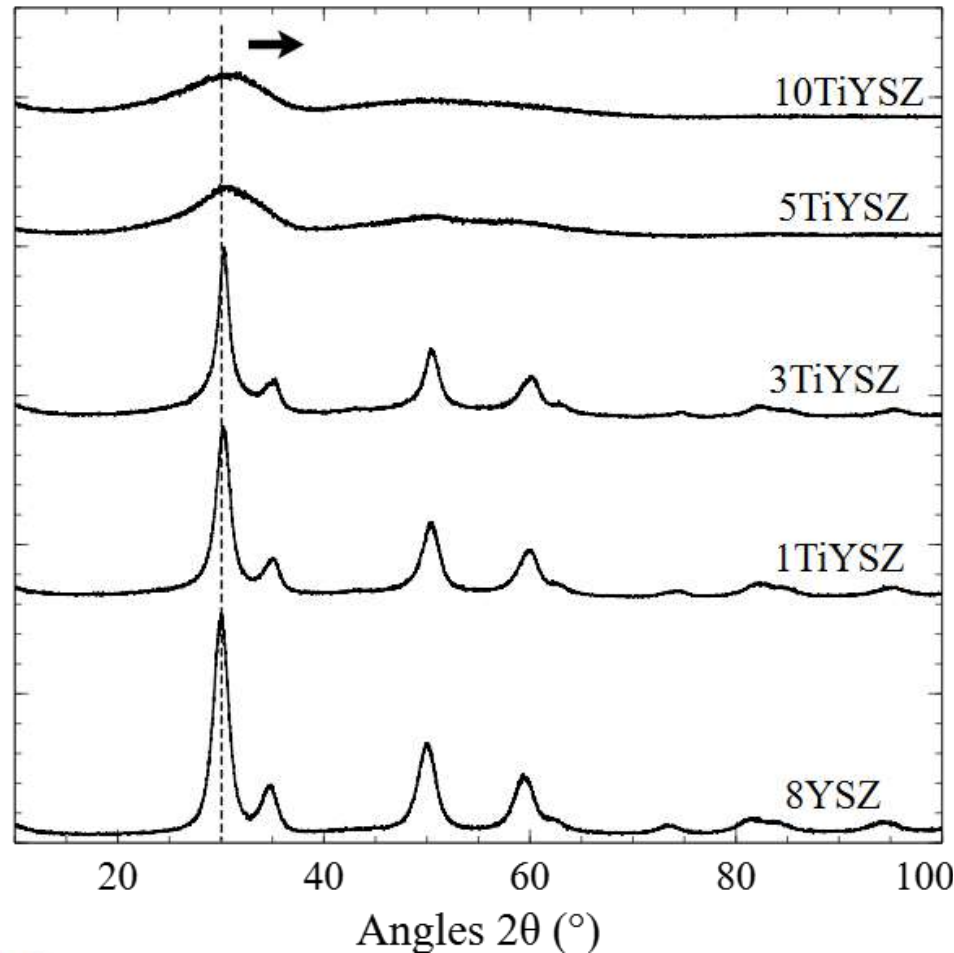
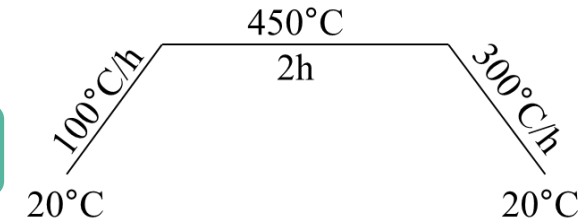




Rapport [Organiques]/[Oxydes] = 5

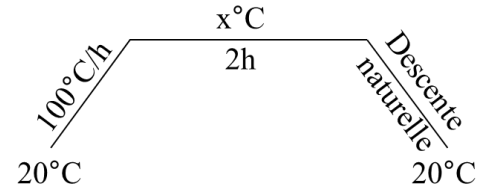
Poudres après traitement de décomposition

→ Vérification des phases présentes + substitution du Zr par le Ti



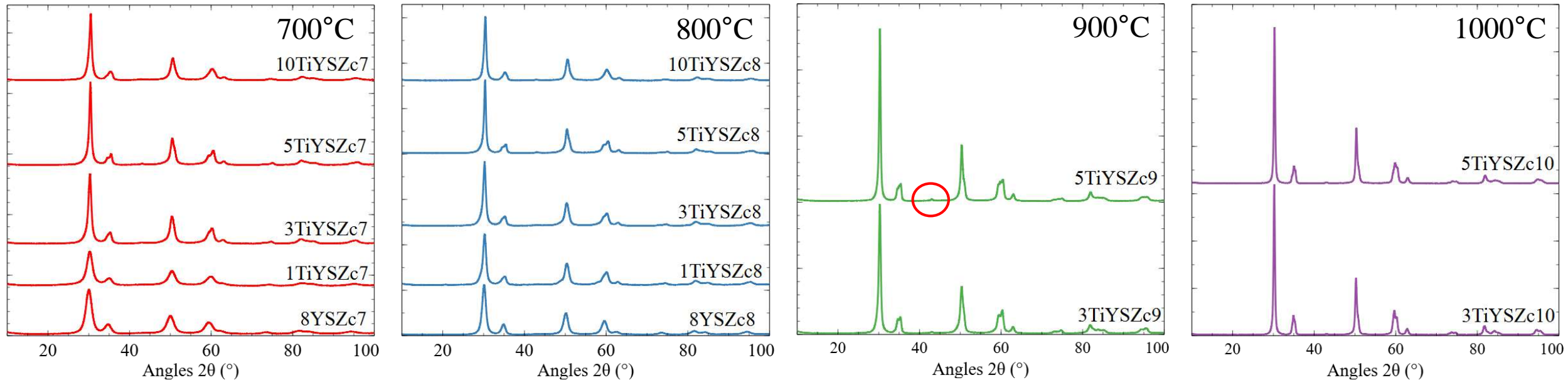
→ Obtention d'une phase de 8YSZ \Rightarrow Ti substitue Zr
 → **%Ti \nearrow \rightarrow paramètre de maille \searrow**
 ➤ **$r_{Ti^{x+}} < r_{Zr^{4+}}$ = cohérent**

$r_{Ti^{3+}} = 0,67 \text{ \AA}$ (coordinance 6)
 $r_{Ti^{4+}} = 0,74 \text{ \AA}$ (coordinance 8)
 $r_{Zr^{4+}} = 0,84 \text{ \AA}$ (coordinance 8)

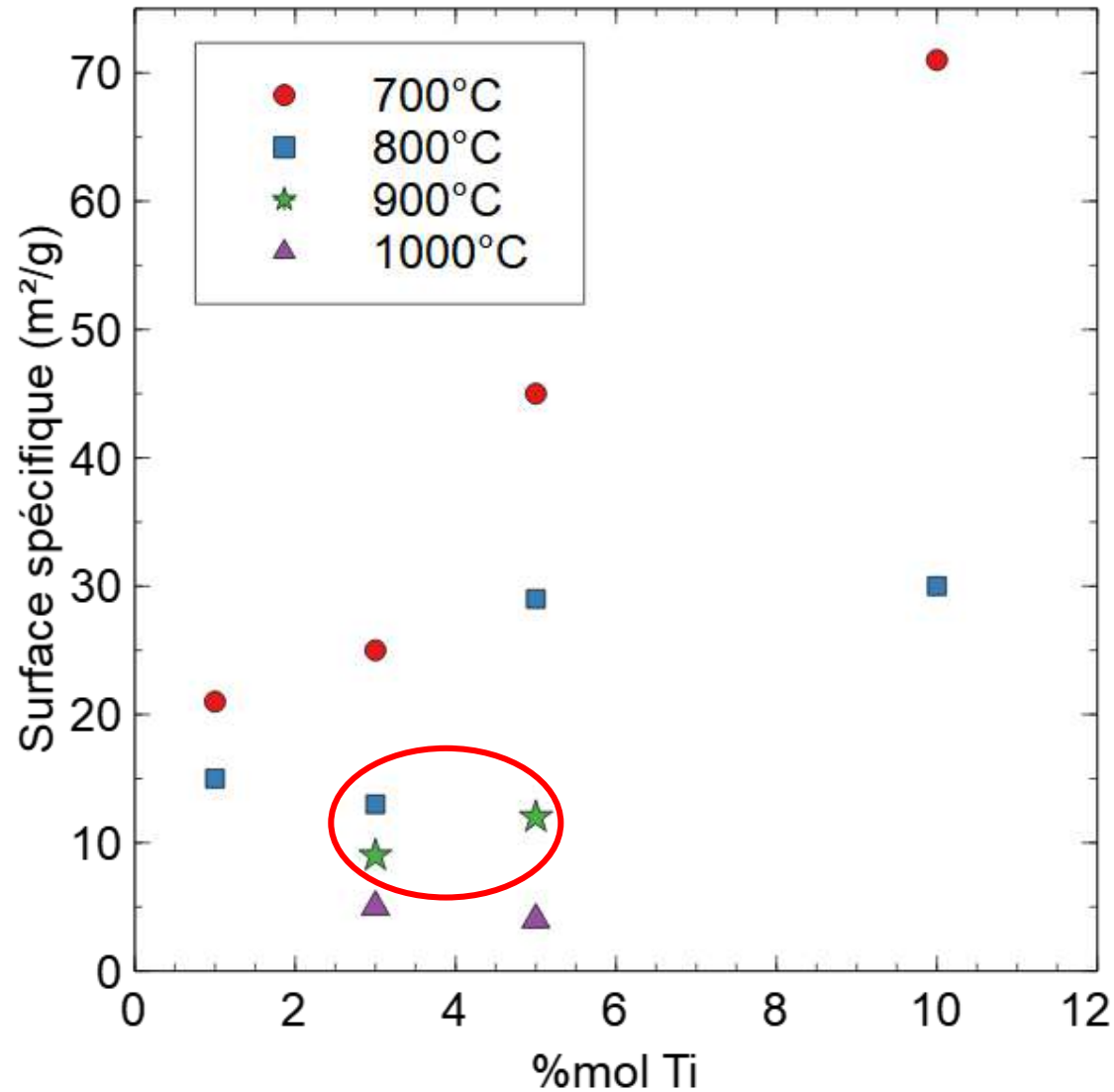


x = 700, 800, 900 et 1000°C

Poudres après traitement de cristallisation

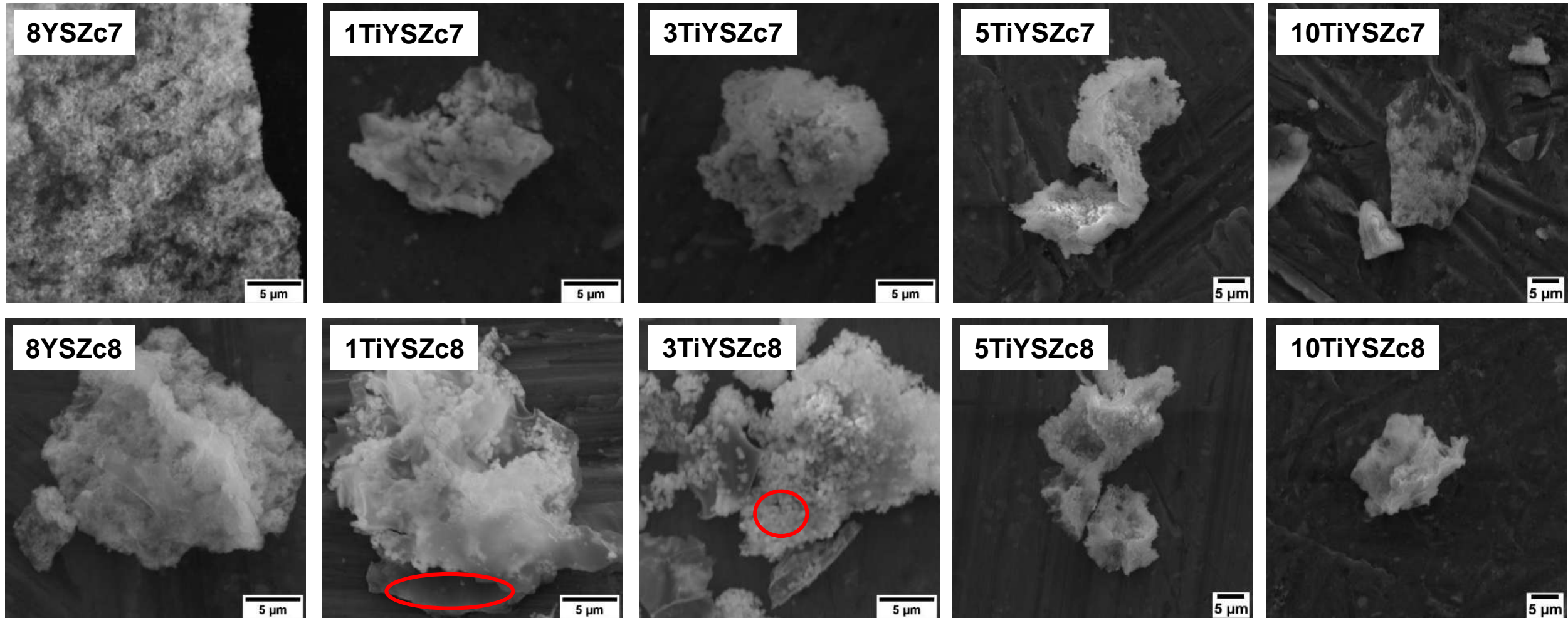


- Pas de phase secondaire \Rightarrow Ti substitue Zr
- 8YSZ = **structure CFC (Fm-3m)**
- 8YSZ + Ti = **structure quadratique (P4₂/nmc)**



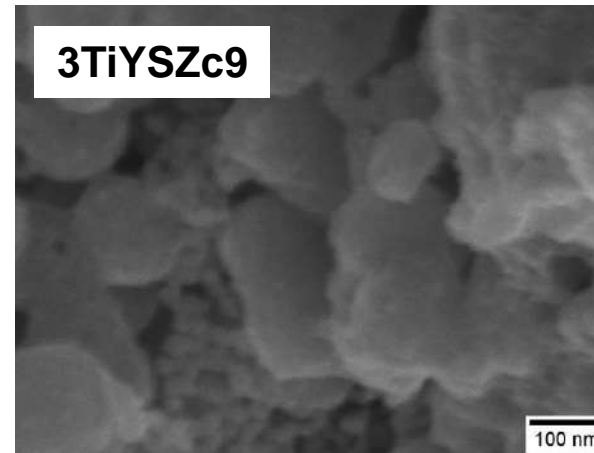
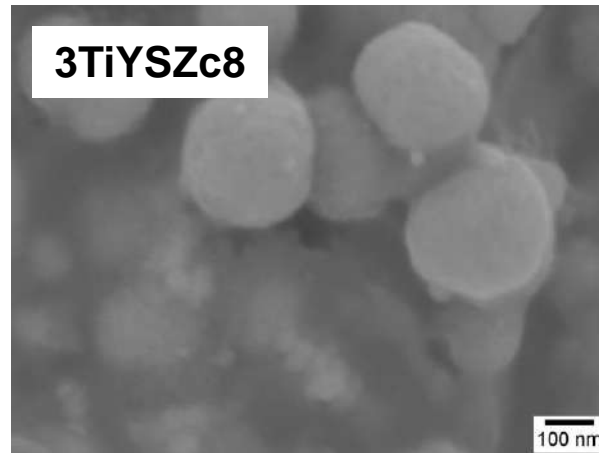
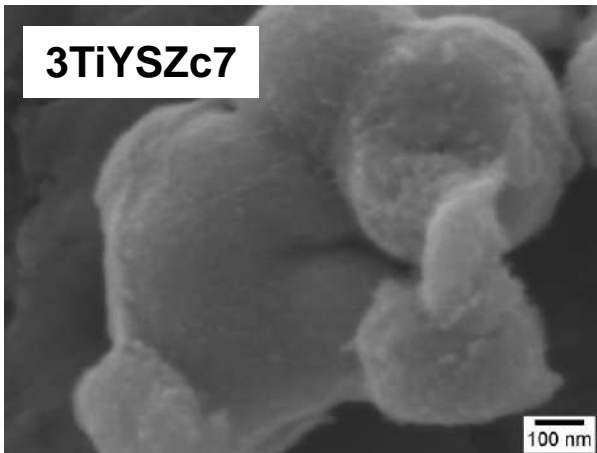
→ ↗ %Ti → $S_{spé}$ ↗
 → ↗ T → $S_{spé}$ ↘
 But : $S_{spé} \sim 5-15 \text{ m}^2/\text{g}$

MEB en SE

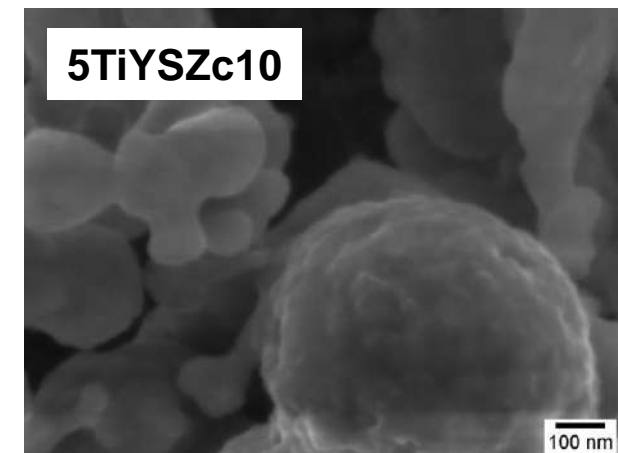
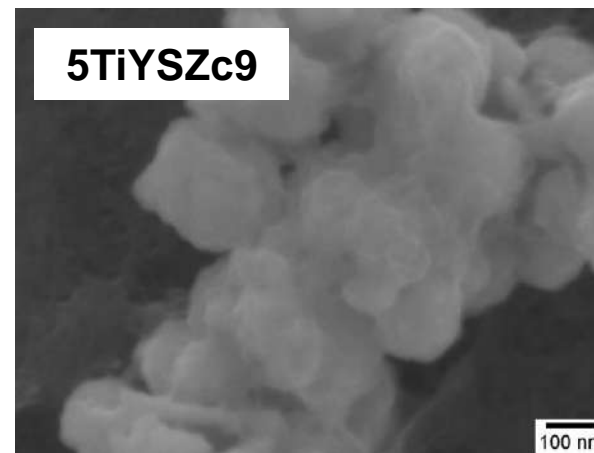


→ Obtention d'agrégats/agglomérats \approx dizaine de microns, présence de « plaquettes » et sphères

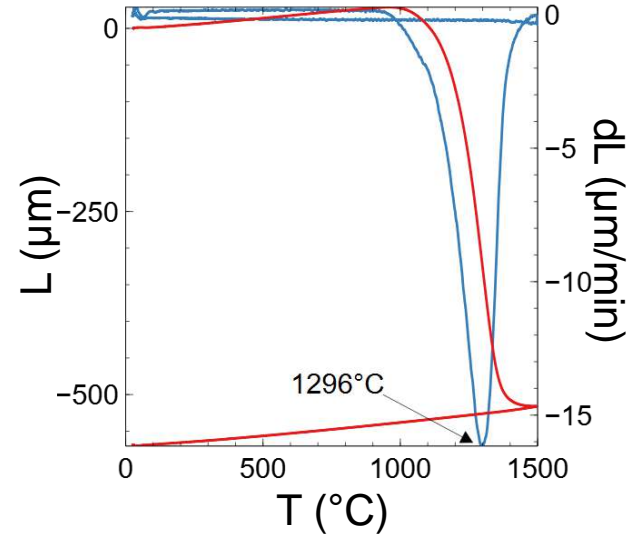
MEB-FEG



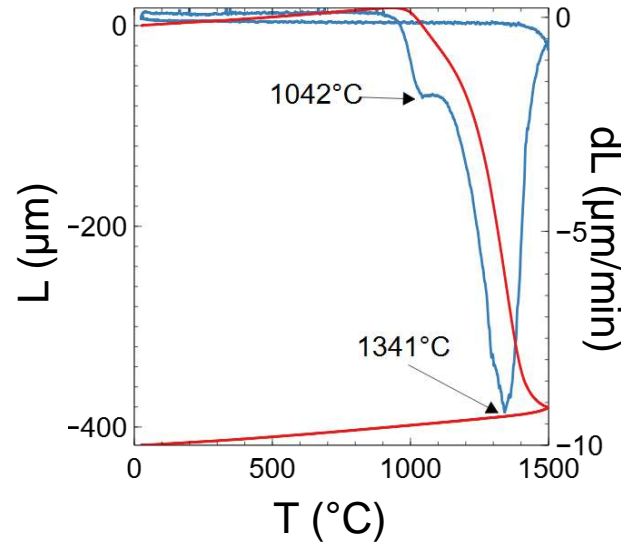
→ Obtention de **particules élémentaires**
de quelques **dizaines de nm**



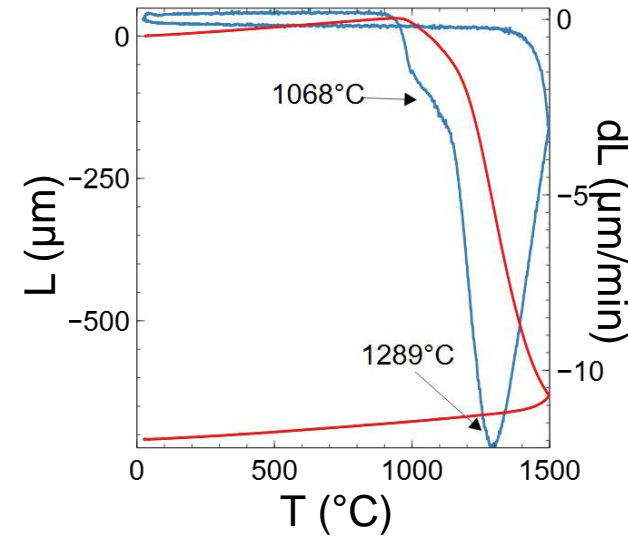
8YSZ Tosoh



8YSZc7



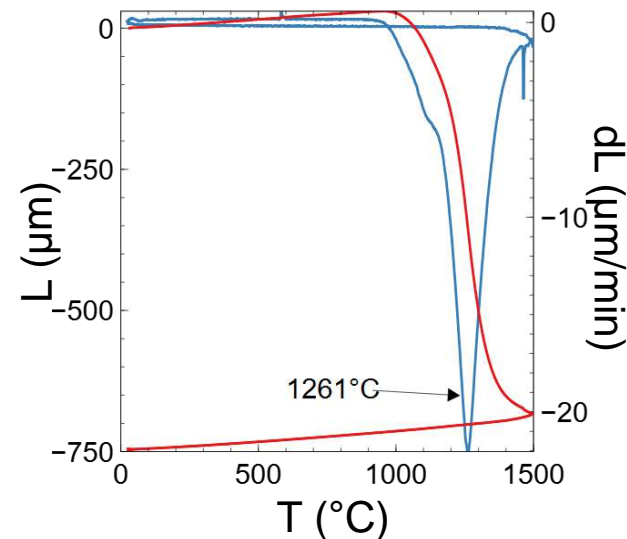
3TiYSZc7



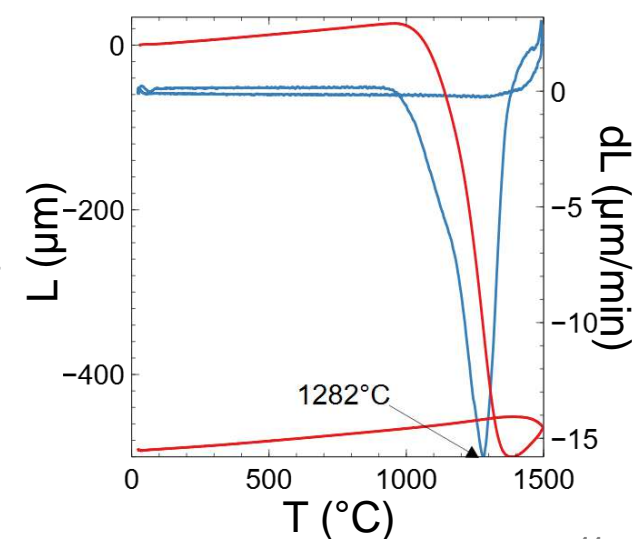
— Déplacement
 — Dérivée du déplacement

→ Température de densification ~ 1300°C
 ⇨ $T_{\text{densification}} = 1400^{\circ}\text{C}$

3TiYSZc9

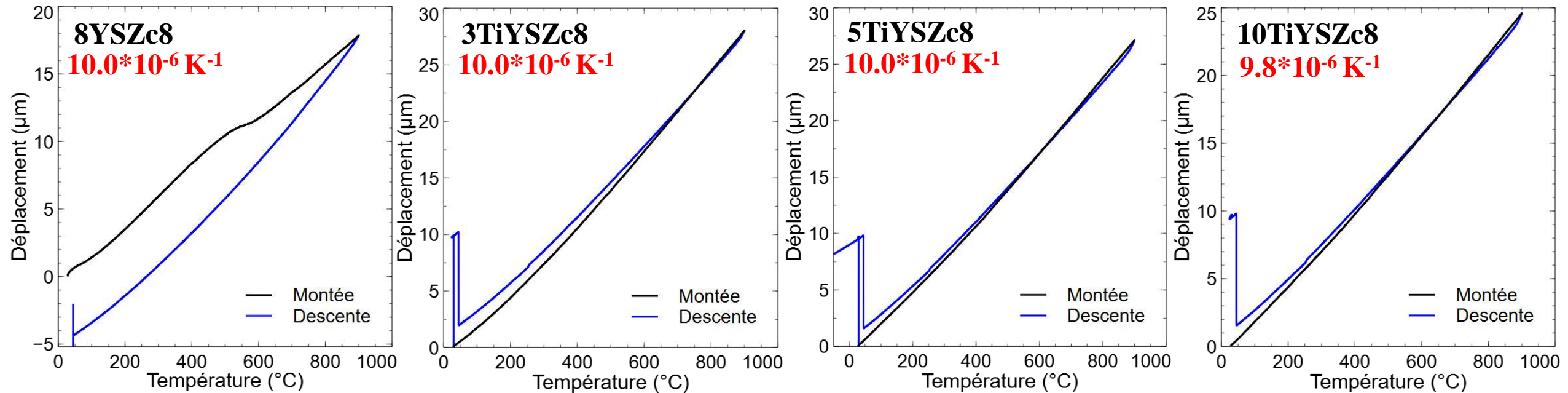


5TiYSZc9



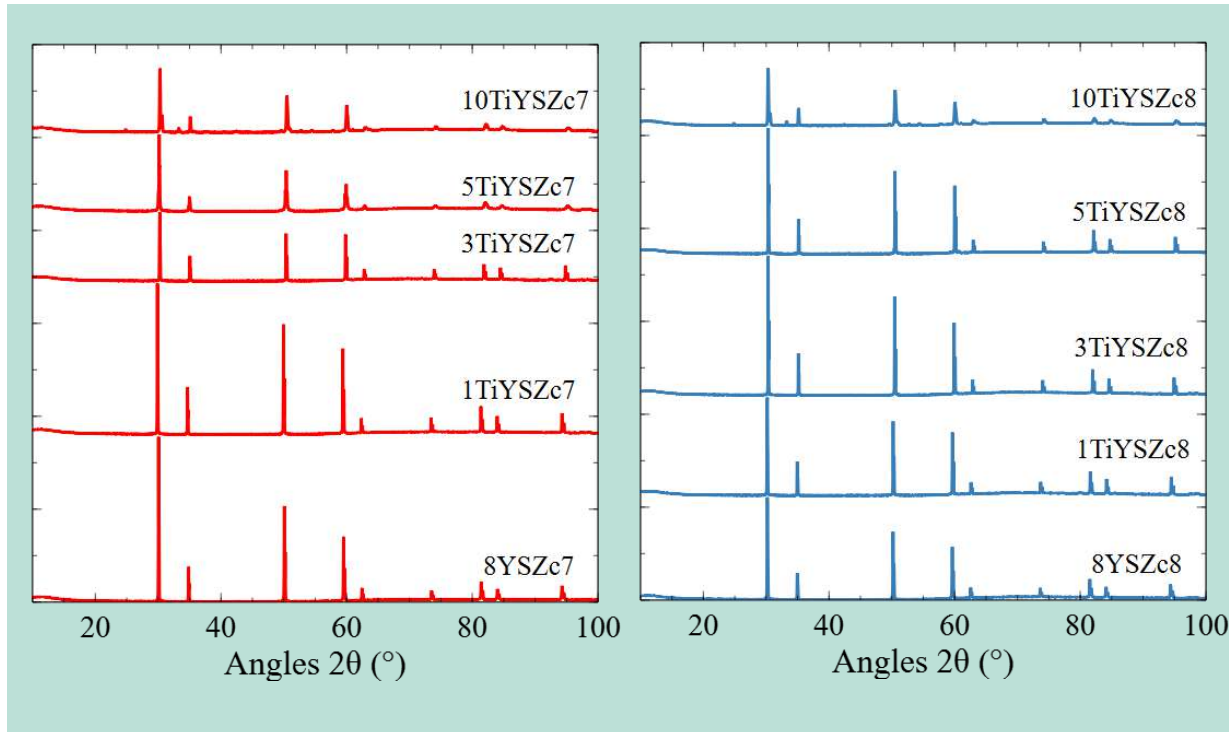
Charge de 50 g appliquée – Rampe de chauffe et de refroidissement de 5°C/min jusqu'à 900°C
Pastilles densifiées à 1500°C

Vérification que le coefficient de dilatation respecte le cahier des charges ($10 \cdot 10^{-6} < \text{CTE} < 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)

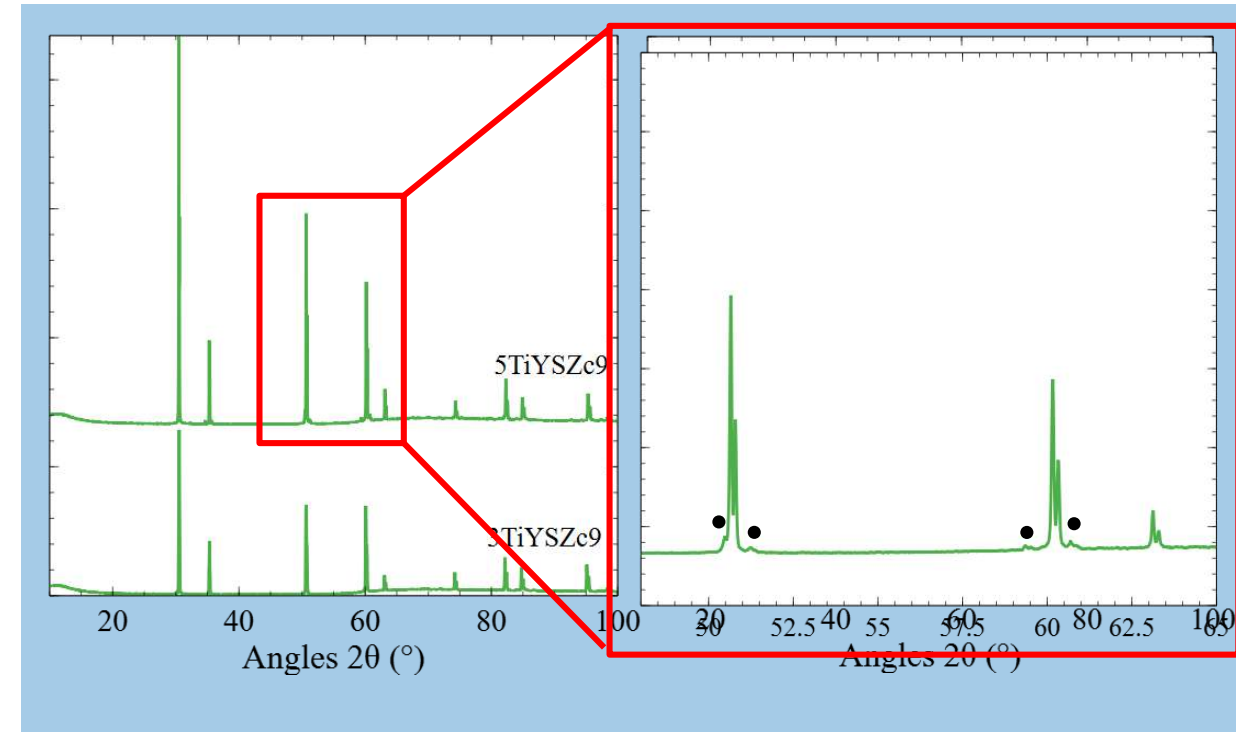


→ Peu de variation du coefficient de dilatation
 → Respect du cahier des charges

Pastilles densifiées à 1500°C

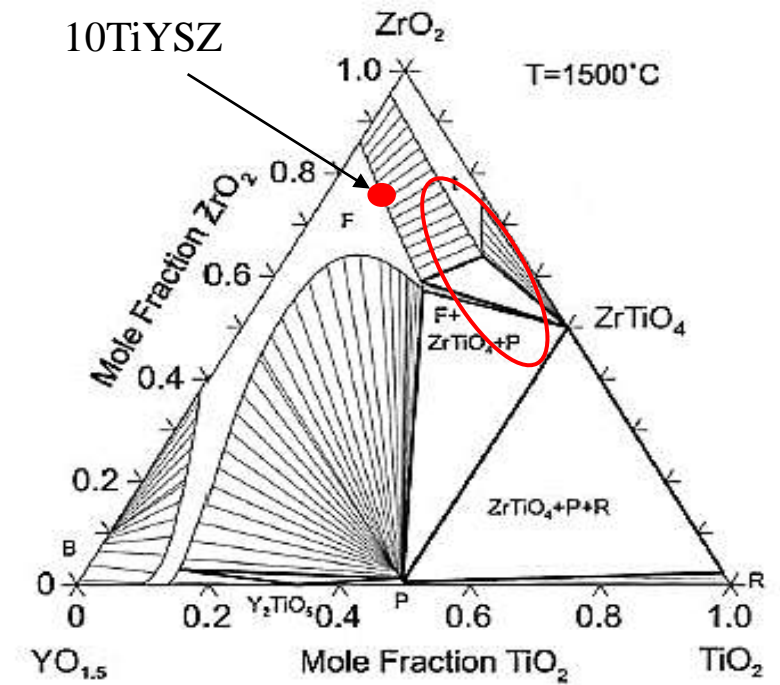
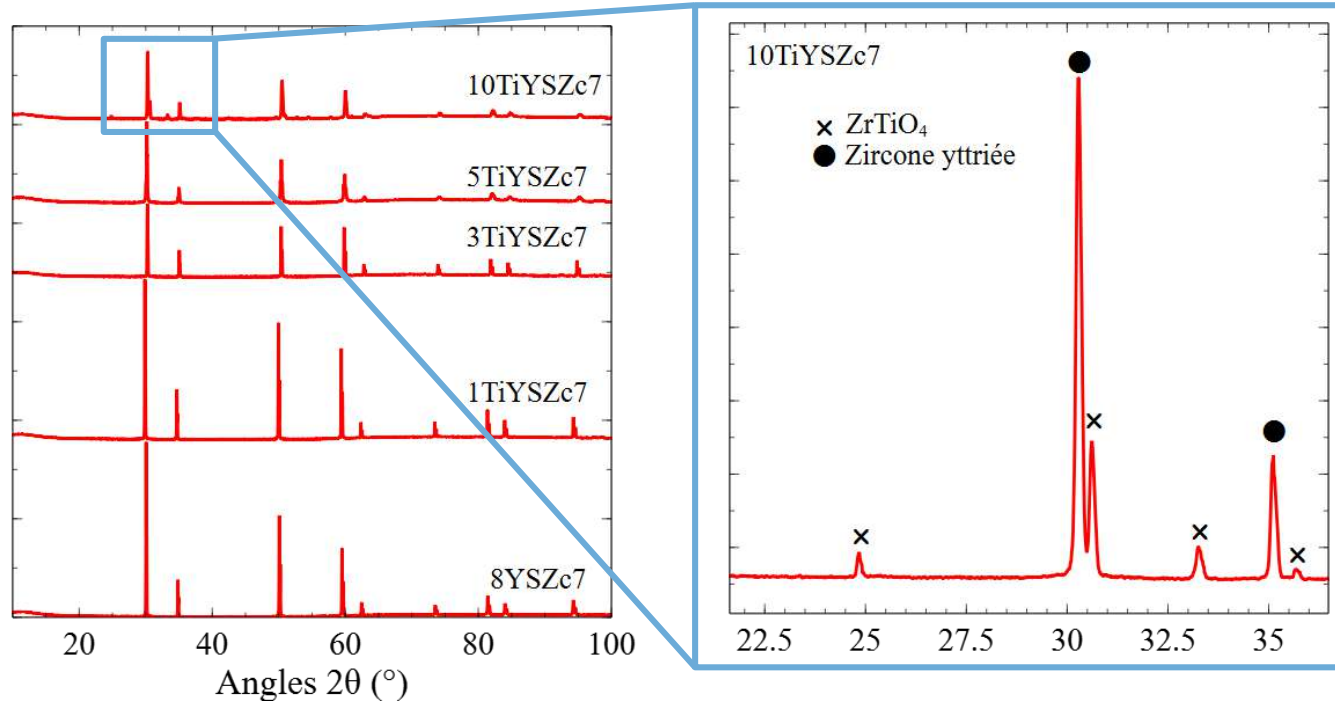


Pastilles densifiées à 1400°C



→ Obtention de **zircone yttriée** (structure **CFC (Fm-3m)**)
 → Pics (•) 5% de Ti ⇔ zircone yttriée quadratique^[3]

Pastilles densifiées à 1500°C



Calculated isothermal sections of the TiO_2 - $YO_{1.5}$ - ZrO_2 system at 1500°C^[4]

→ Avec **10% de Ti** ⇒ **ZrTiO₄**

⇒ **Composition non retenue par la suite**

→ ZrTiO₄ avec min 20% de TiO₂^[3,5] mais visible en spectroscopie Raman à partir de 10%^[6]

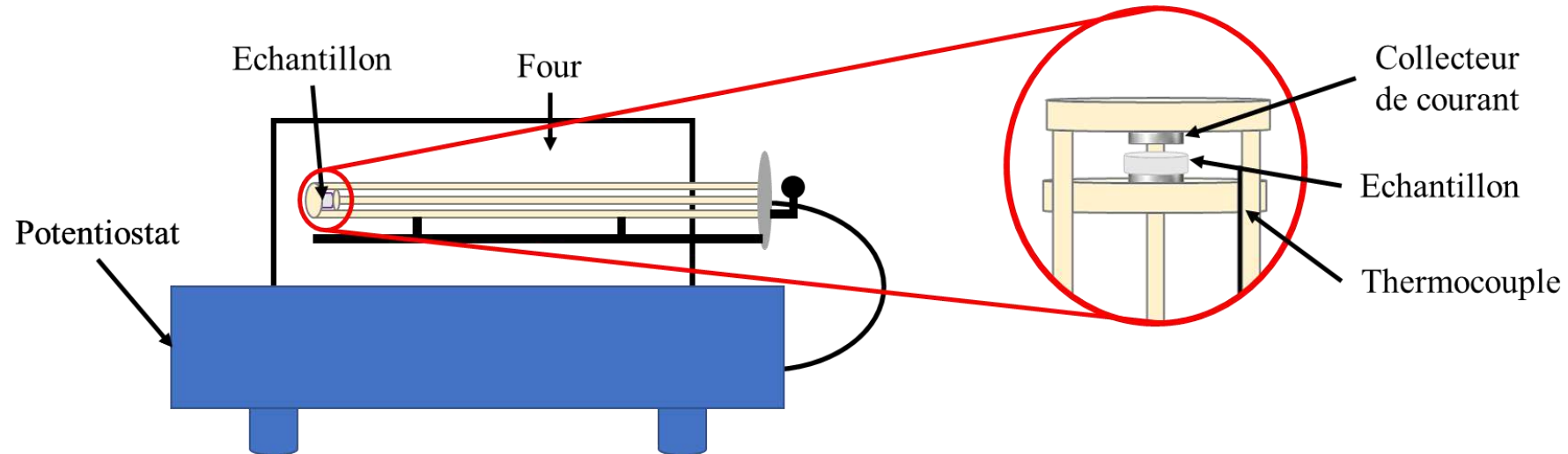
[3] Colomer *et al.* Journal of Alloys and Compounds. 2016

[5] He *et al.* Ceramics International. 2021

[4] Schaedler *et al.* J. Eur. Ceram. Soc. 2008

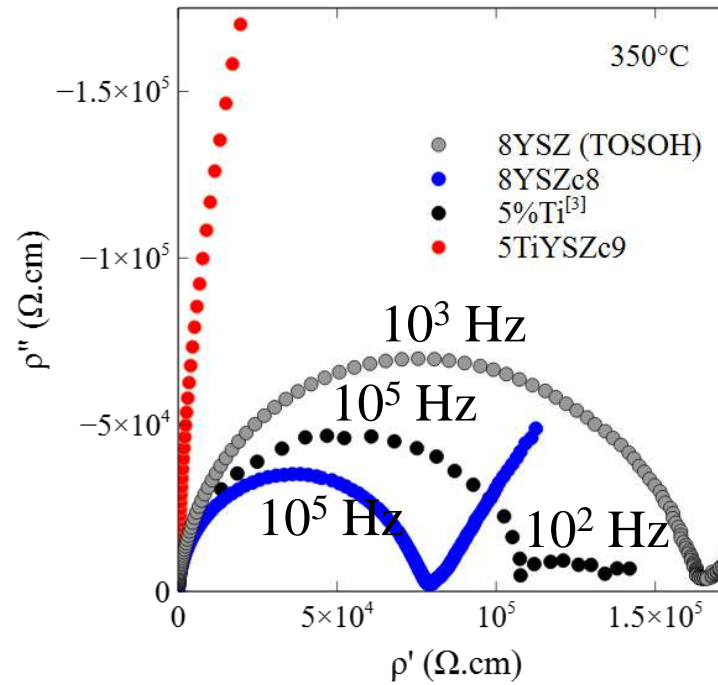
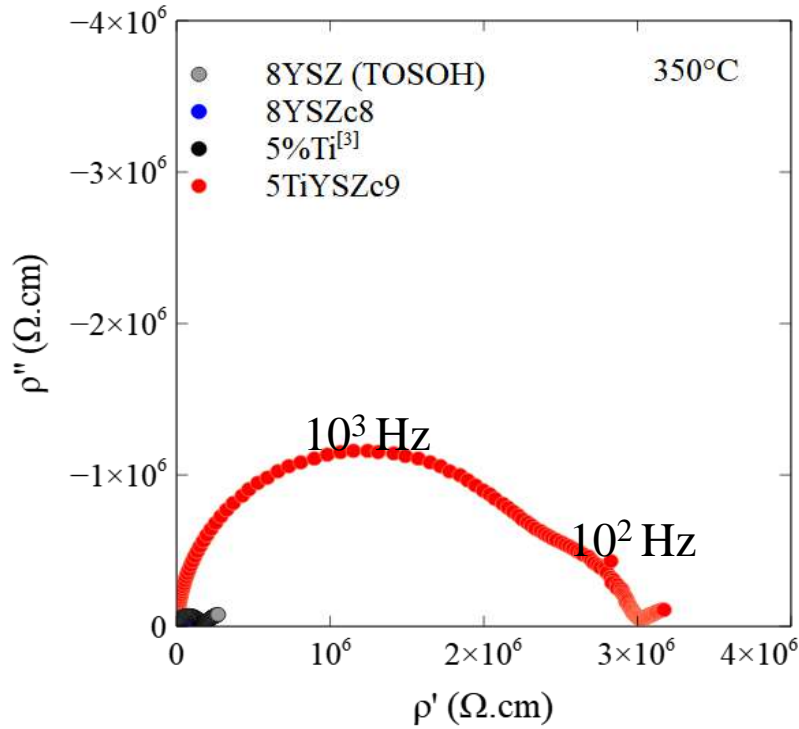
[6] Traqueia *et al.* J. Eur. Ceram. Soc. 1997

Pastilles densifiées à 1400°C et métallisées par PVD au Pt : tps = [120 et 300s]

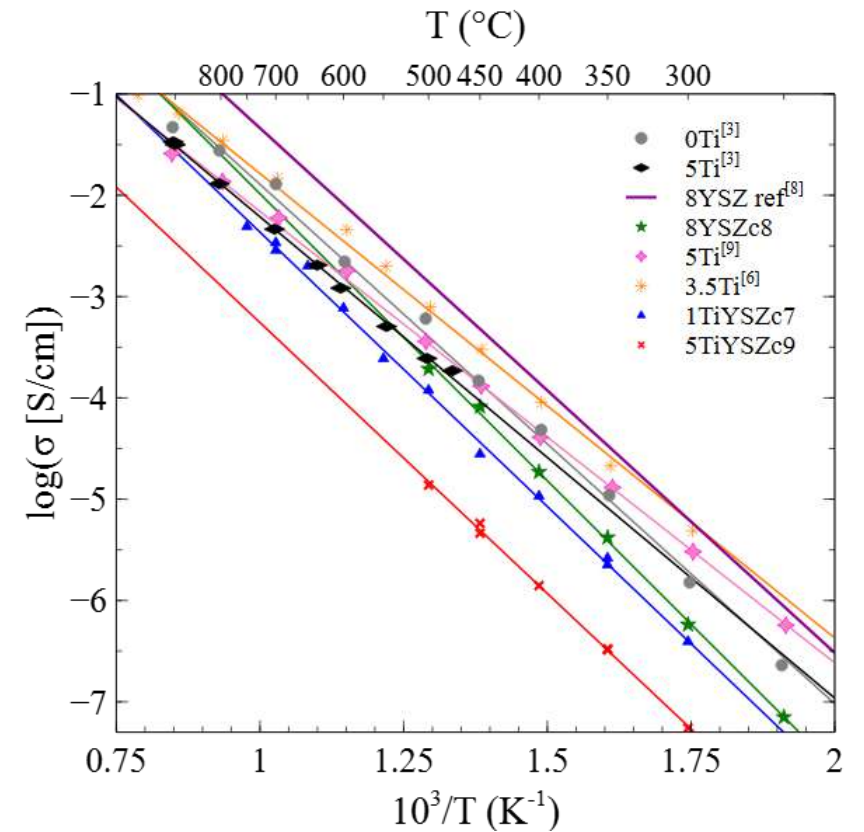
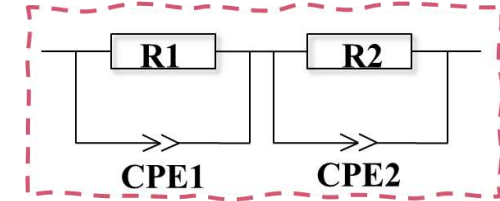


Paramètres de mesure :

- Gamme de fréquence = 10^{-1} à $2 \cdot 10^6$ Hz
- Gamme de température = 250 à 800°C
- Tension = ± 100 mV



Circuit électrique équivalent



→ Ajout de Ti \searrow σ

→ $\sigma_{8\text{YSZ, CIRIMAT}} \approx \sigma_{8\text{YSZ, Colomer}} (\approx 10^{-1,5} \text{ S/cm}) < \sigma_{8\text{YSZ, Steil}} (< 10^{-1} \text{ S/cm})$

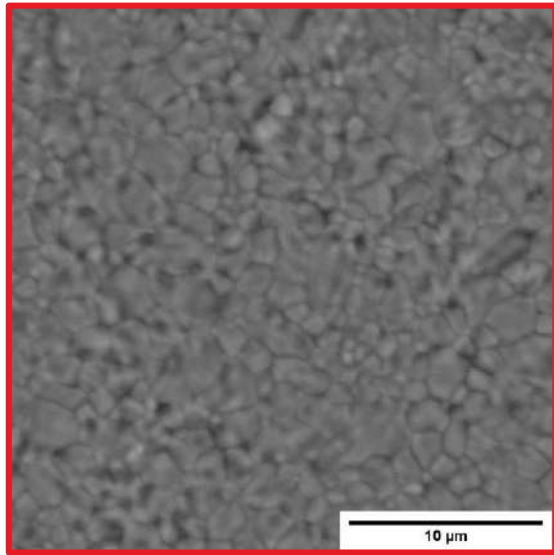
→ $\sigma_{5\text{TiYSZc9, CIRIMAT}} (\approx 10^{-2,5} \text{ S/cm}) \ll \sigma_{5\text{Ti, Colomer}} (\approx 10^{-1,5} \text{ S/cm})$

[3] Colomer *et al.* Journal of Alloys and Compounds. **2016**

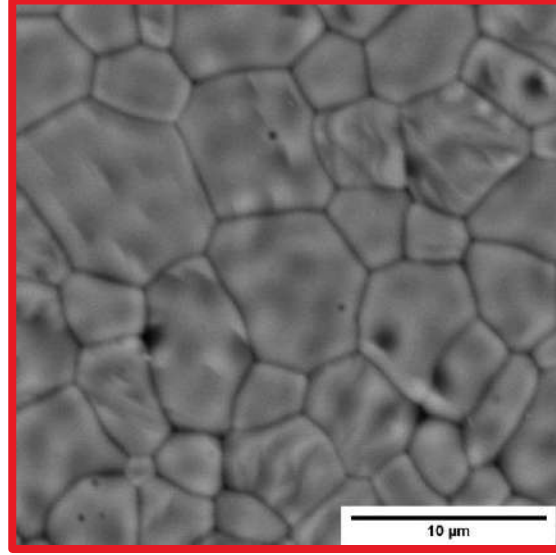
[8] Steil. Journal of The Electrochemical Society. **1997**

[6] Traqueia *et al.* J. Eur. Ceram. Soc. **1997**

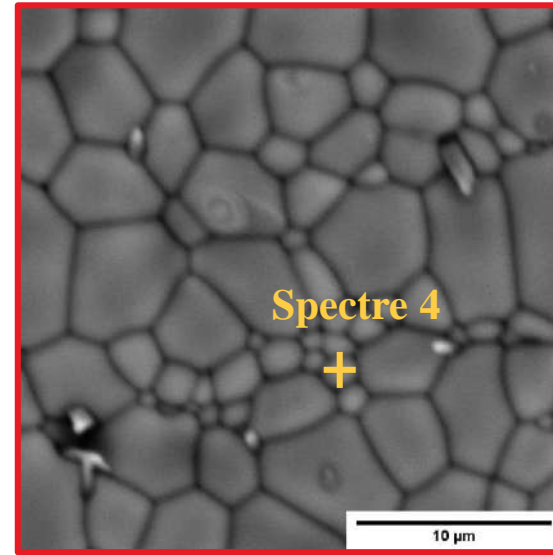
[9] Skarmoutsos *et al.* Solid State Ionics. **2000**



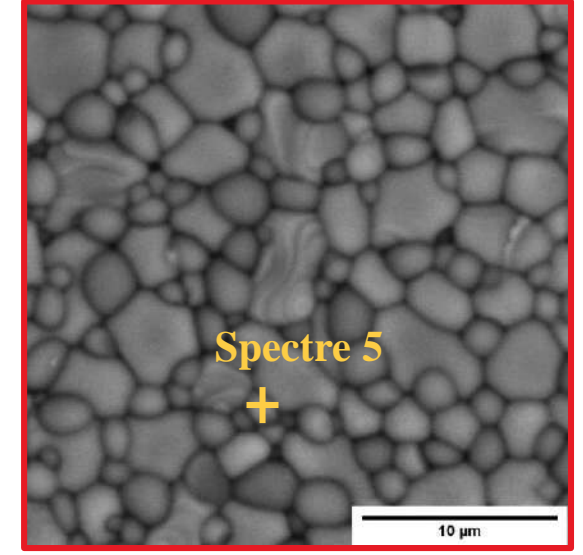
8YSZ (Tosoh)



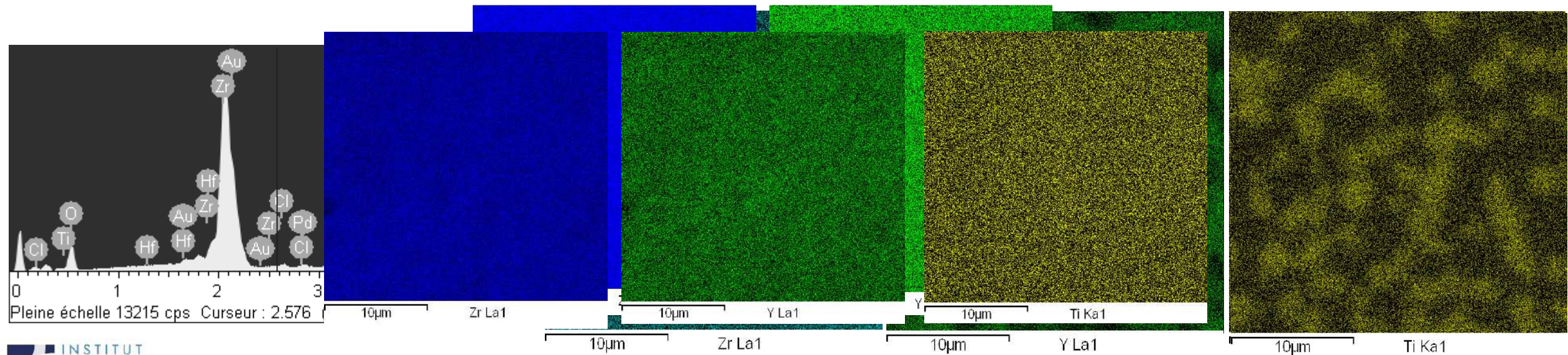
3TiYSZc8

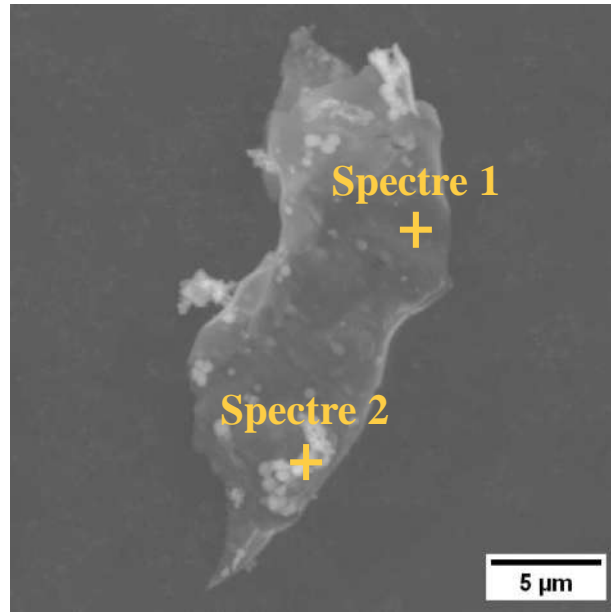


5TiYSZc8

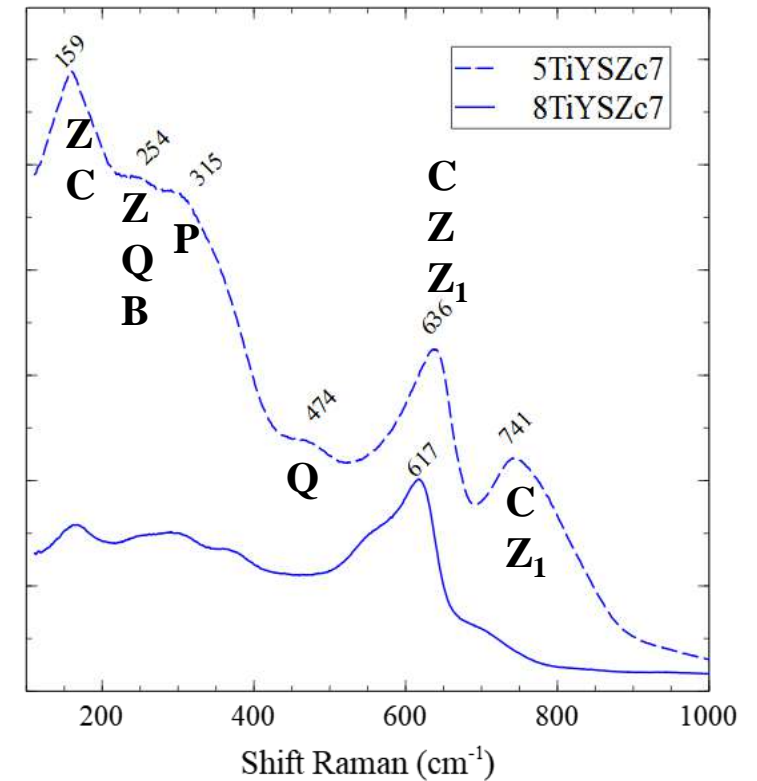
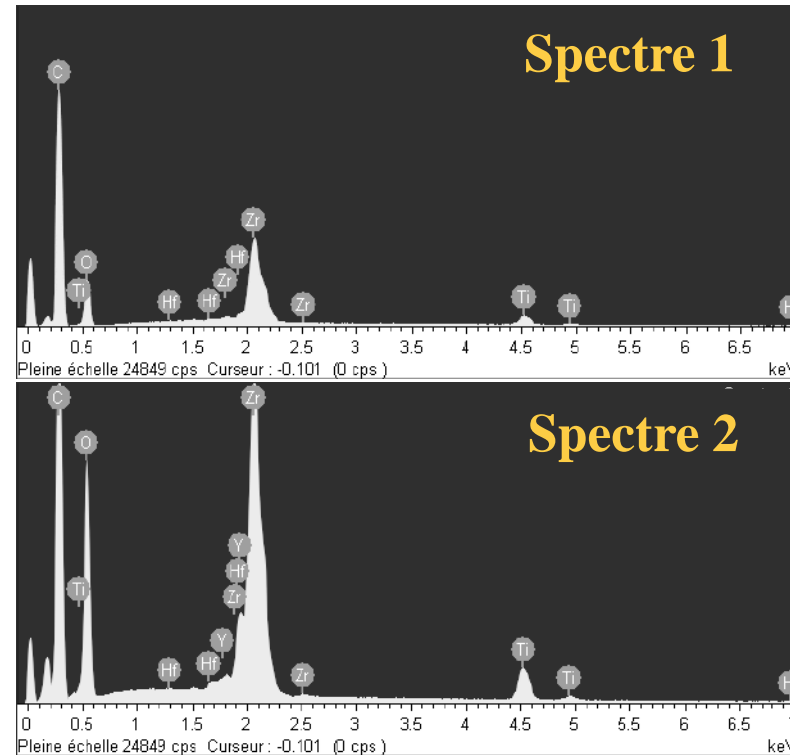


10TiYSZc8



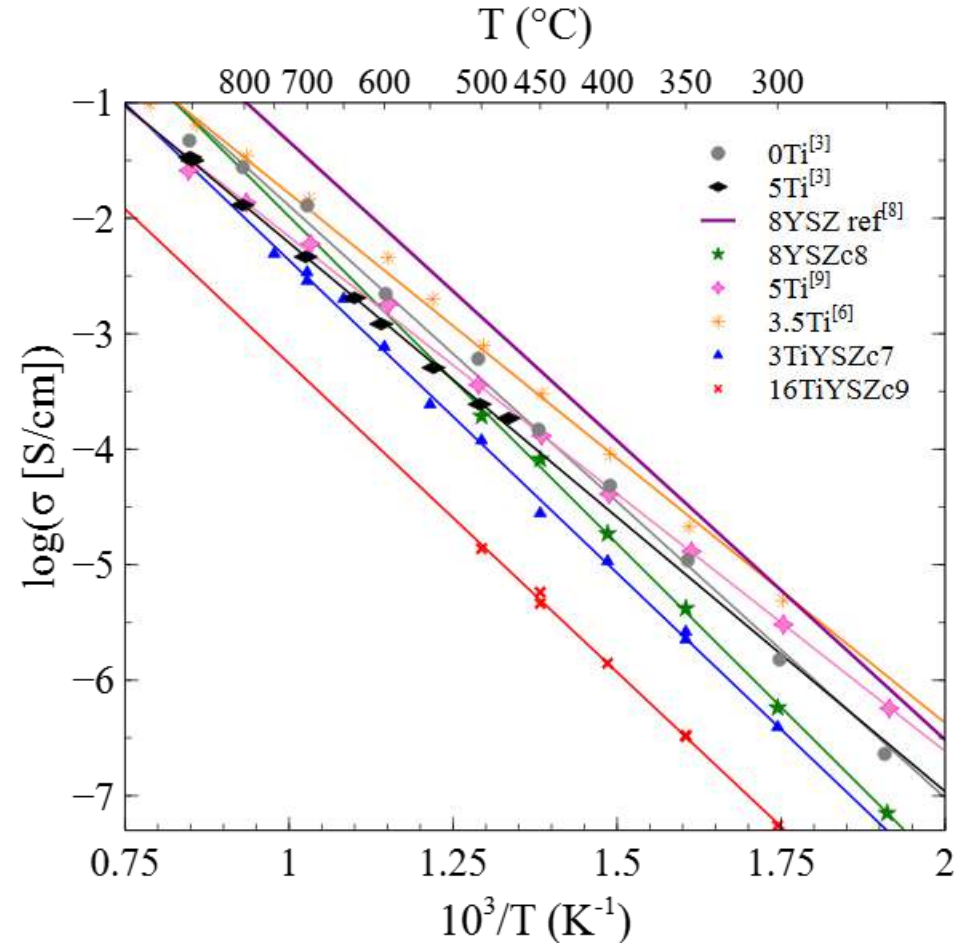
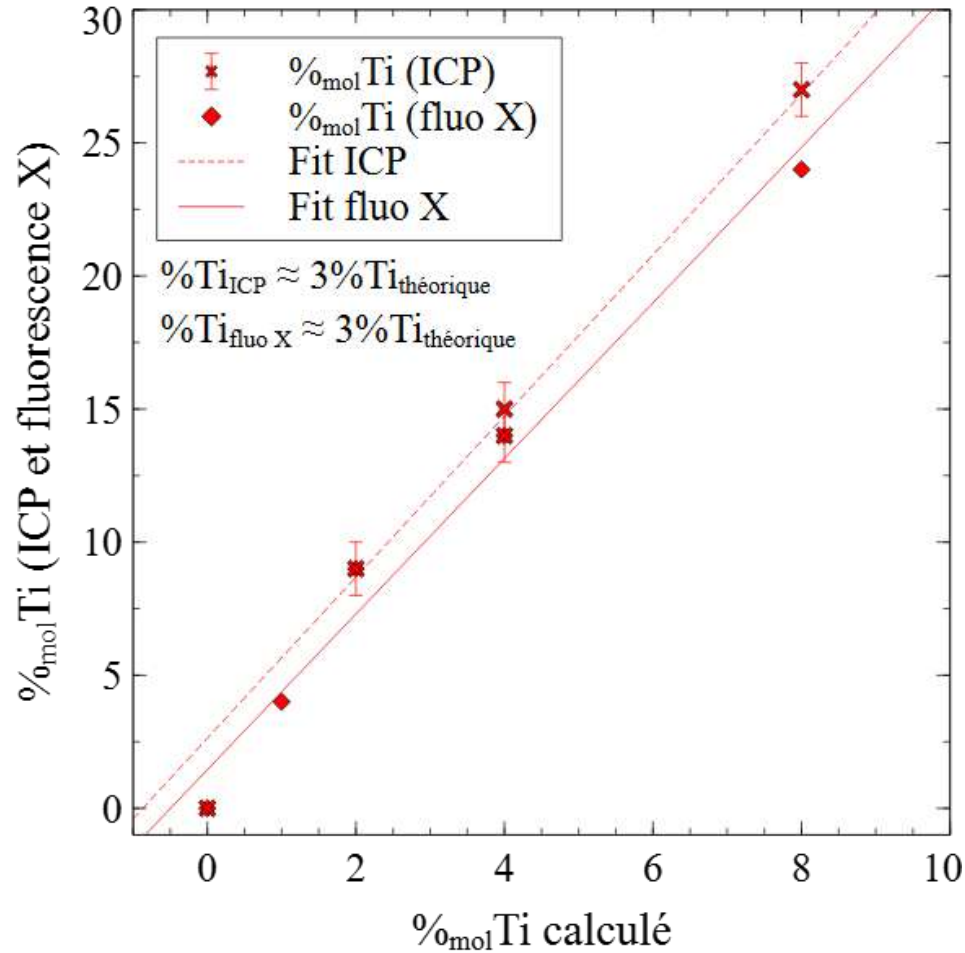


5TiYSZc9



- [3,7]
- C = Cubique
 - Q = Quadratique
 - P = Pyrochlore
 - Z = ZrTiO₄
 - Z₁ = Zr₅Ti₇O₂₄
 - B = Brookite

- Présence de **Zr et Ti** seulement sur la partie « voilée »
- Présence de **Zr, Ti et Y** sur les particules sphériques
- Présence de phases isolantes ⇒ perte de conductivité



→ $\% \text{Ti} \approx 3 * \% \text{Ti}_{\text{calculé}}$
 → Valeurs de conductivité proches de la littérature^[3,6,8,9]

[3] Colomer *et al.* Journal of Alloys and Compounds. **2016**

[8] Steil. Journal of The Electrochemical Society. **1997**

[6] Traqueia *et al.* J. Eur. Ceram. Soc. **1997**

[9] Skarmoutsos *et al.* Solid State Ionics. **2000**

❖ Conclusions:

Synthèse 8YSZ
 substituée au Ti

Surface spécifique
 ~ 5-15 m²/g

Conductivité à 900°C
 ~ 10^{-2,5} S/cm

❖ Perspectives:

Synthèse 8YSZ
 substituée au Ti
 avec %Ti plus faible

Modification du
 rapport
 [organique]/[oxydes]

Impact Ti dans la
 structure

Mécanismes
 d'agglomération et
 déplétion du Ni

Surface spécifique
 ~ 5-15 m²/g

Conductivité à 900°C
 ~ 10⁻¹ S/cm

Merci pour votre attention

Ces travaux sont soutenus et financés par le CEA, GENVIA et par le projet CELCER-EHT, convention de subvention ANR-PEHY-008, France 2030