

# 3<sup>èmes</sup> Rencontres académie-industrie du CNC

## L'Hydrogène vecteur énergétique et réactif chimique

INSTITUT DE FRANCE – ACADEMIE DES SCIENCES  
**COMITE NATIONAL DE LA CHIMIE**  
28 rue Saint Dominique – 75341 PARIS Cedex 07  
Président : Clément SANCHEZ



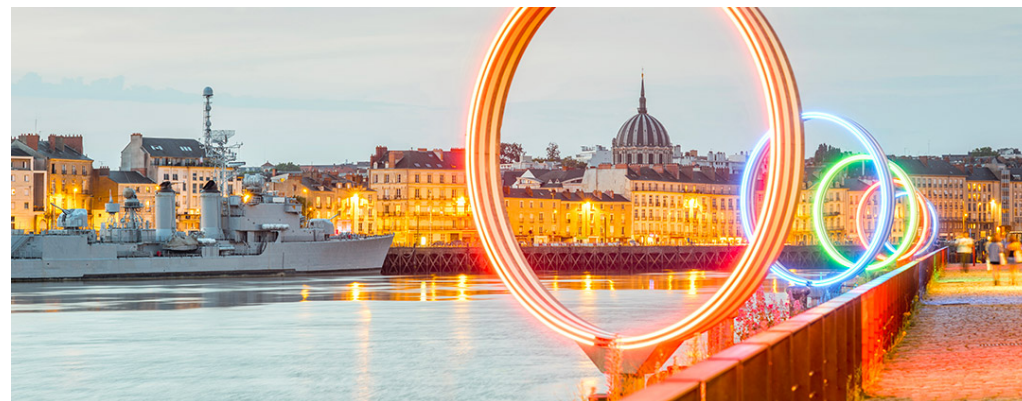
**FRANCE  
CHIMIE**



# Electrolyse de l'eau haute température

Annie LE GAL LA SALLE

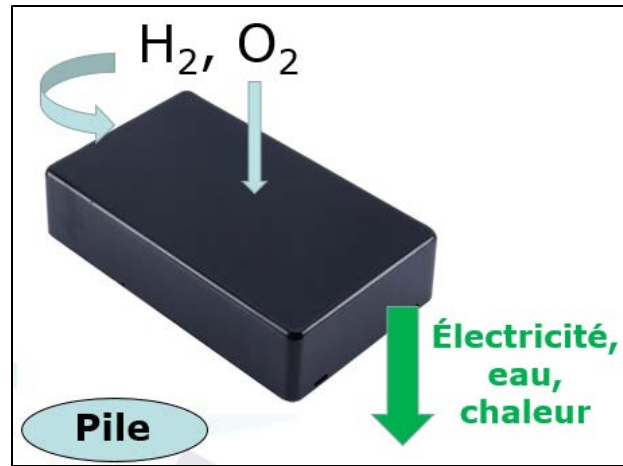
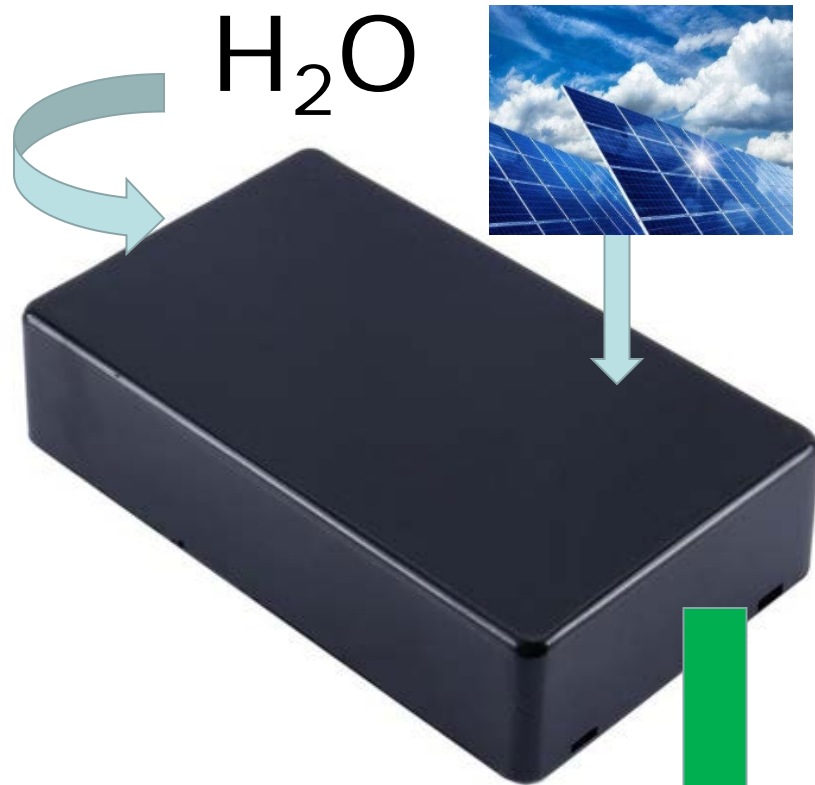
Institut des Matériaux de Nantes  
Jean Rouxel - France  
Stockage et Transformation  
Electrochimiques de l'Energie:  
Piles à combustible et Electrolyseurs  
haute température



7 décembre 2023 - Paris



# L'électrolyse de l'eau à haute température...

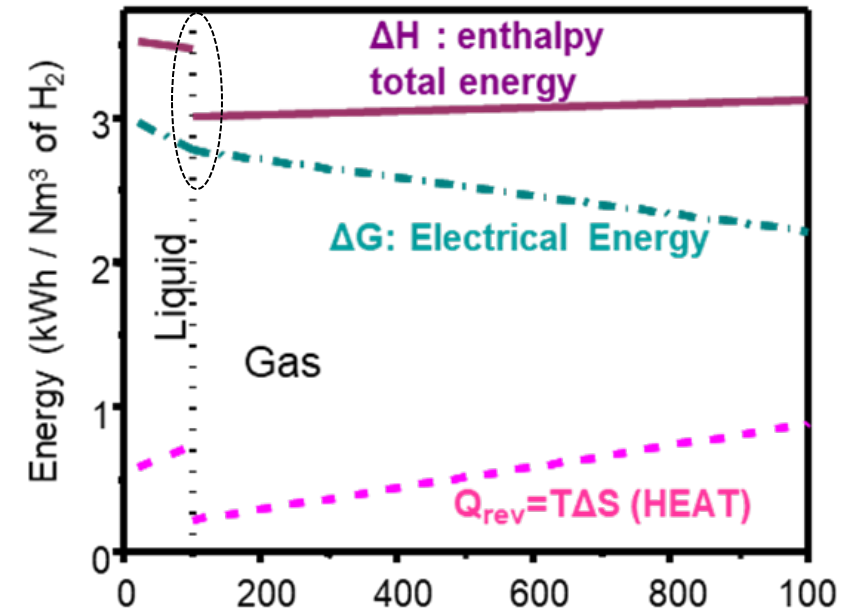


Hydrogène stocké  
(transporté) utilisable  
ultérieurement...  
... pour de multiples usages!

**Electrolyseur**

$H_2, O_2$

... *sans carbone!*



Énergie nécessaire à la  
production d' $H_2$  plus faible à HT

# L'EHT et la recherche ... en quelque exemples...

## ❖ Introduction

- ❖ Une technologie mature... à rendre robuste  
→ Projet CELCER



- ❖ Les systèmes à conduction protonique  
→ Projet PROTEC  
→ Projet ARCADE



- ❖ Vers de nouvelles cellules d'EHT recyclables  
→ Projet européen NOUVEAU

**NOUVEAU** : NOVEL ELECTRODE COATINGS AND INTERCONNECT FOR SUSTAINABLE AND REUSABLE SOEC



# L'EHT et la recherche ... en quelque exemples...

- ❖ Une technologie mature... à rendre robuste  
→ Projet CELCER



- ❖ Les systèmes à conduction protonique  
→ Projet PROTEC  
→ Projet ARCADE

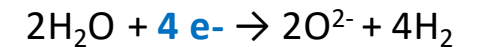
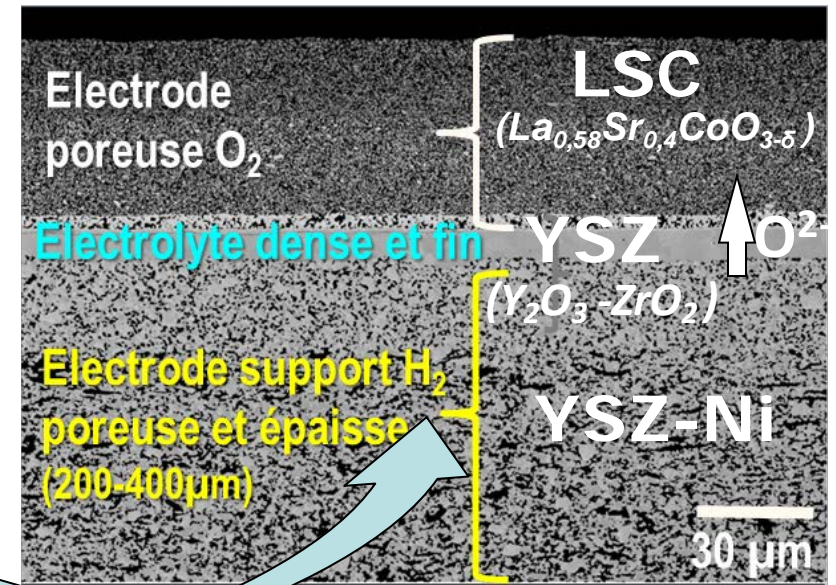
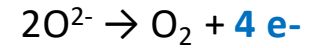
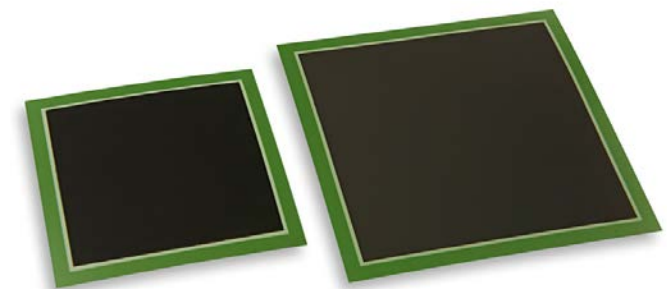
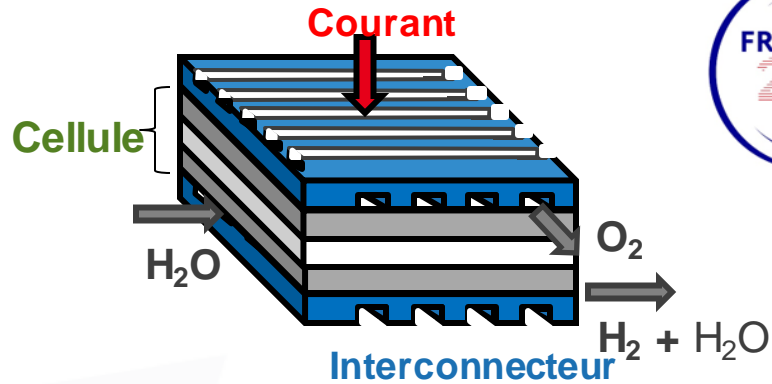


- ❖ Vers de nouvelles cellules d'EHT recyclables  
→ Projet européen NOUVEAU



**NOUVEAU** : NOVEL ELECTRODE COATINGS AND INTERCONNECT FOR SUSTAINABLE AND REUSABLE SOEC

## CELLULES CERAMIQUES EHT DURABLES, PERFORMANTES ET BAS COUT

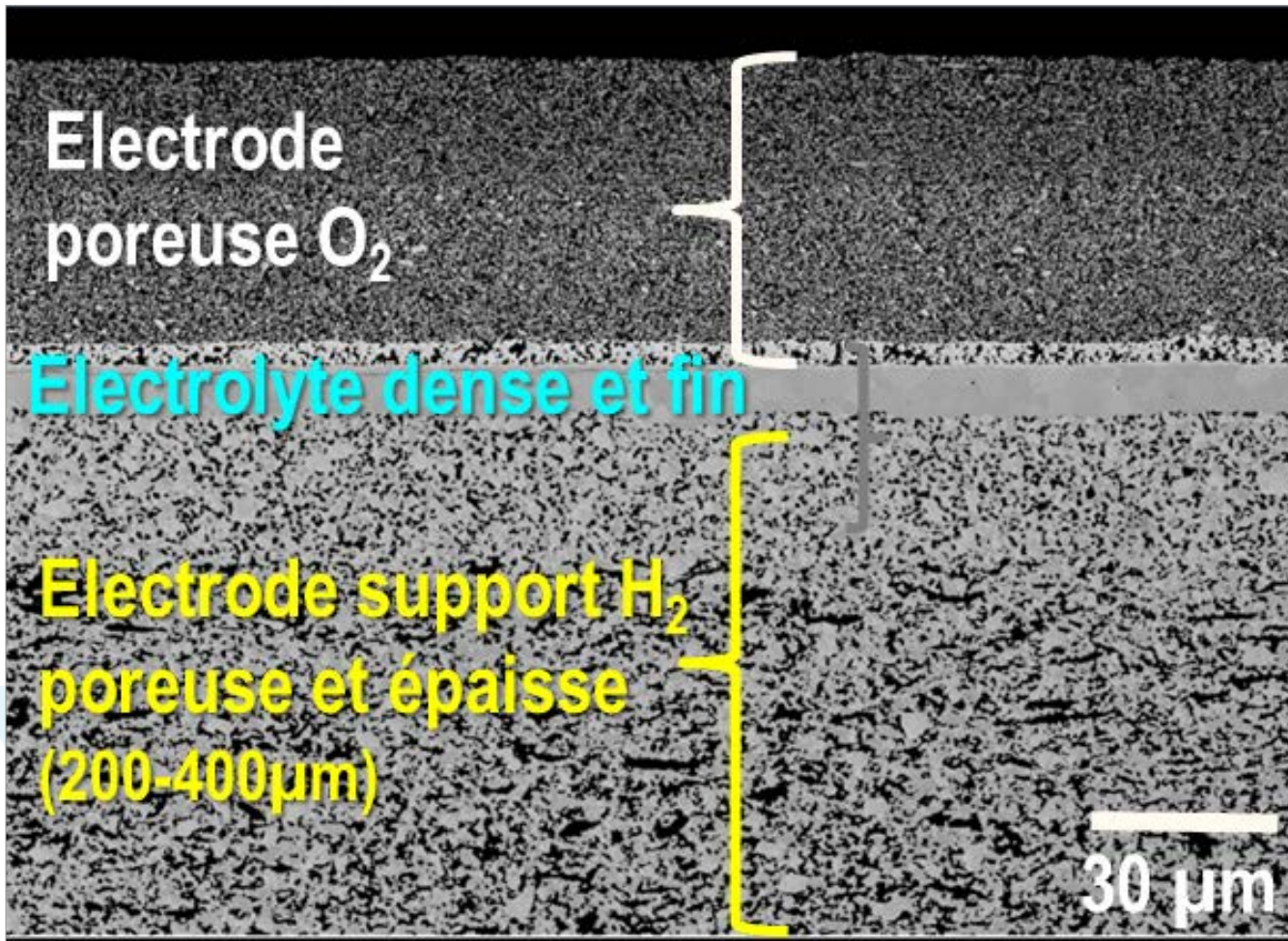


Aujourd'hui, cellules à électrodes support

- performances élevées  $\geq 1A/cm^2$  à 1,3V
- durabilité insuffisante: dégradation de 2 à 5%/1000h à 1.3V et 0.5 à 0,6 A/cm<sup>2</sup>

→ au niveau de la cellule

Réactions rédox  
→ ségrégation (porosité), diffusion, délamination,...



## 1. Amélioration des matériaux actuels

*Morphologie (nanomatériaux), Couches barrière, Mise en forme...*

**2024 :**

**Taux de dégradation des cellules:**

- 1%/1000h à 1.3V et 0.85 A/cm<sup>2</sup>
- sur cellules de taille industrielle (200 cm<sup>2</sup>)

**Robustesse des cellules :**

- temps de démarrage à froid = 8h
- temps de démarrage à chaud = 300s

## 2. Nouveaux matériaux en rupture

*Composition (modélisation, calculs...)...*

**2026-2027 :**

**Taux de dégradation des cellules :**

0,7%/1000h à 1,3V et 1 A/cm<sup>2</sup>

# CELCER : NANOSTRUCTURES INNOVANTES

→ Analyse des taux de dégradation apparente (*operando*) et effective (altération de la microstructure post test)

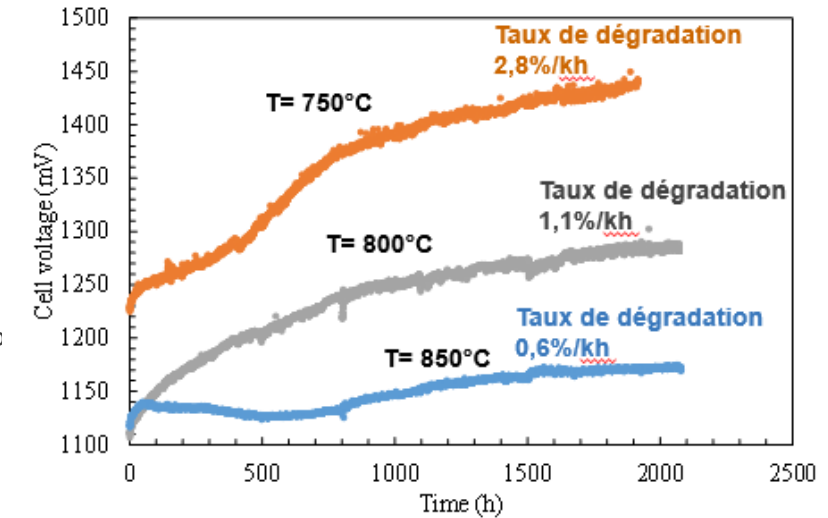
→ Caractérisation post-test par tomographie RX et reconstruction 3D  
→ Déplétion rapide et forte du Ni au voisinage de l'électrolyte et agglomération prononcée du Ni

Analyse des paramètres de fonctionnement sur la dégradation :

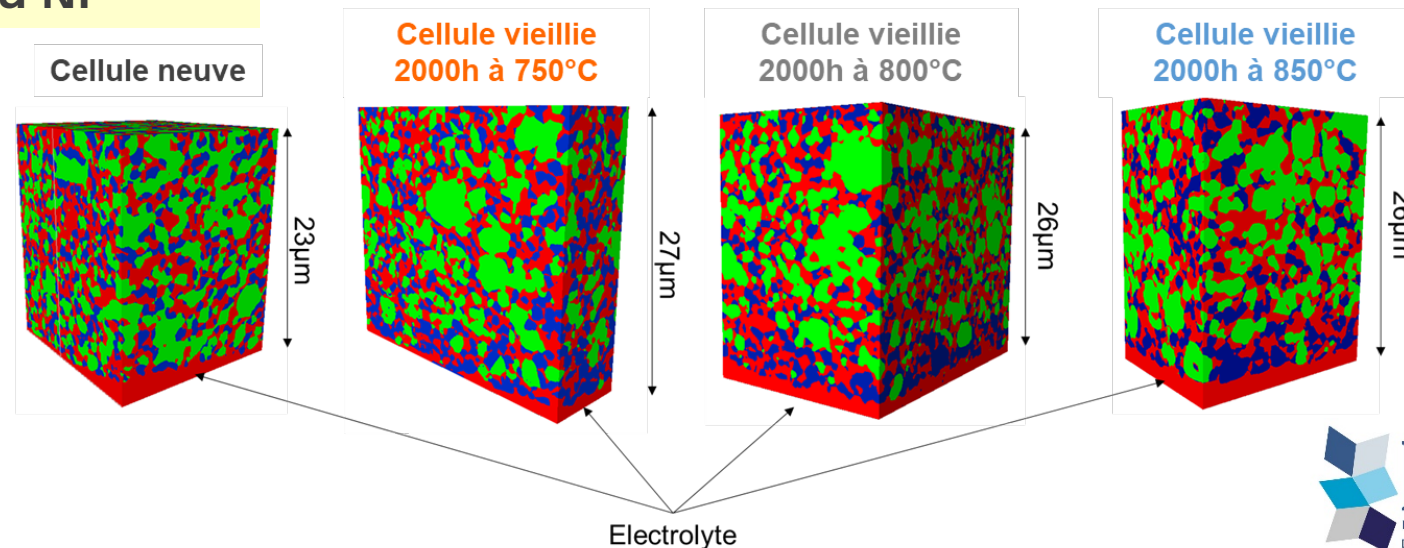
- flux de gaz,
- taux de conversion,
- température

**Effet de la température :**

- Températures : 750°C, 800°C, 850°C
- Densité de courant :  $-1 \text{ A.cm}^{-2}$
- Taux de conversion de la vapeur : 65%
- Débit total :  $12 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$
- $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  ratio:10/90
- Durée : 2000h



■ YSZ  
■ Ni  
■ Porosité



# CELCER : NANOSTRUCTURES INNOVANTES



❖ **Voie nanocomposite** : Réalisation de premières cellules complètes avec le cermet (microstructure très fine et prometteuse / différente voie classique)

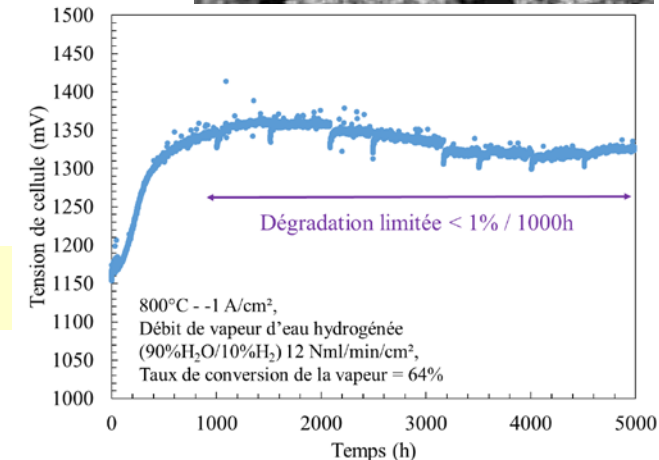
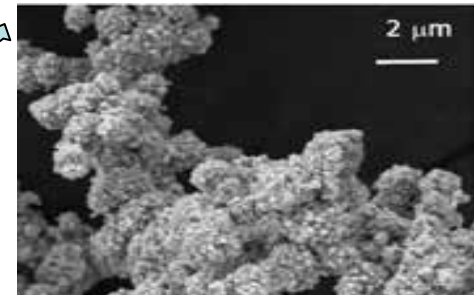
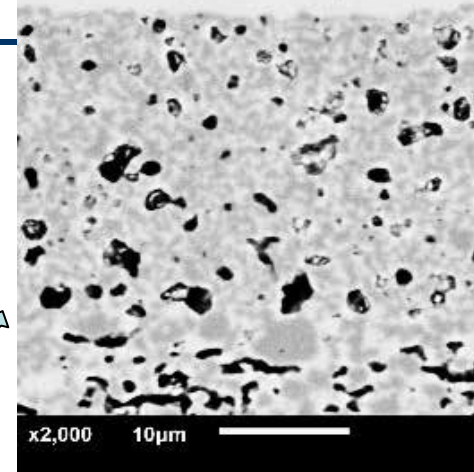
❖ **Voie core-shell** : Synthèse de poudre NiO-YSZ par voie core-shell → bon enrobage du Ni, conductivité de l'électrode après frittage et réduction vérifiée

❖ **Cermet "classique" mais à microstructure optimisée** : taille de particules NiO modifiée, fabrication de cellules et test de perméabilité de l'électrolyte en cours...

→ Dégradation initiale toujours rapide (durant ~1 mois) suivie d'un plateau de stabilisation

→ Près de **6 mois de fonctionnement** (> 4000 h) à haute densité de courant avec un **taux de dégradation < 1%/1000h**

→ **Première génération bien améliorée par rapport à la cellule de départ**



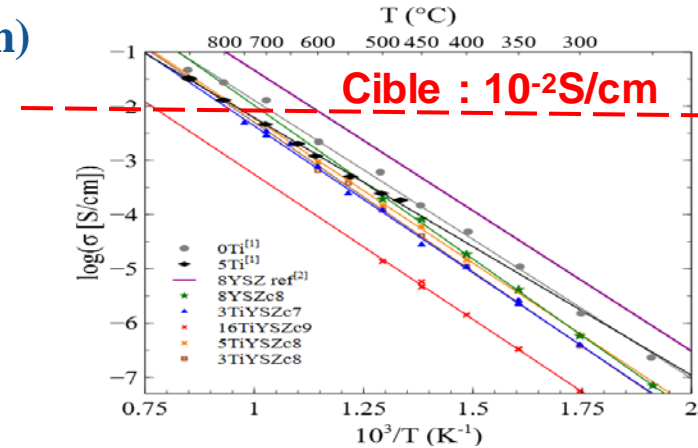


# CELCER : NOUVEAUX MATERIAUX

## Dérivés de 8YSZ par substitution du Zr par Ti (même état d'oxydation)



→ Synthèse de type Pechini (méthode industrialisable) avec calcination pour des taux de Ti de 3, 5, 9, 16 et 31% atomique  
 → Optimisation des conditions de synthèses (précurseurs et température de croissance granulaire) pour contrôler la microstructure ( $S_{\text{spécifique}}$ ) et la pureté des poudres



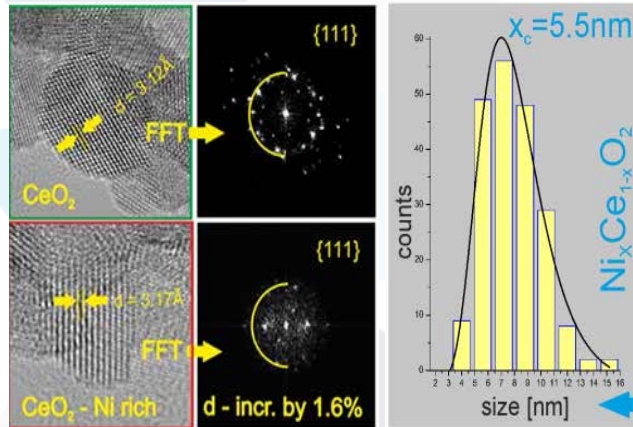
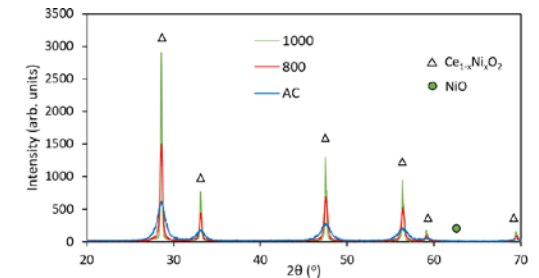
## Particules $Ni_yCe_{1-y}O_2$



## Developpement de matériaux à base Ce & Ni pour exsolution du Ni

- Synthèse de  $Ce_{0.95}Ni_{0.05}O_{2-\delta}$

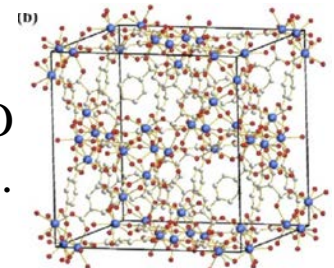
- pas de phase secondaire visible par XRD
- exsolution de Ni possible



## Utilisation de MOFs (metal-organic frameworks)

Grande porosité, synthèse Zr-MOFs aisée et connue, dopage avec Y possible, infiltration Ni possible...

- 15% Y-doped UiO-66 → 15% Y-doped UiO-66 + 20% NiO
- 10% NiO, Infiltration dans anode cellule complète et tests.



# L'EHT et la recherche ... en quelque exemples...

- ❖ *Une technologie mature... à rendre robuste*  
→ *Projet CELCER*



- ❖ *Les systèmes à conduction protonique*  
→ *Projet PROTEC*  
→ *Projet ARCADE*



- ❖ *Vers de nouvelles cellules d'EHT recyclables*  
→ *Projet européen NOUVEAU*



**NOUVEAU** : NOVEL ELECTRODE COATINGS AND INTERCONNECT FOR SUSTAINABLE AND REUSABLE SOEC

## CELLULES D'ELECTROLYSE A BASE DE CERAMIQUES A CONDUCTION PROTONIQUE (Coord. Gilles TAILLADES – Montpellier)



PROGRAMME  
DE RECHERCHE  
HYDROGÈNE

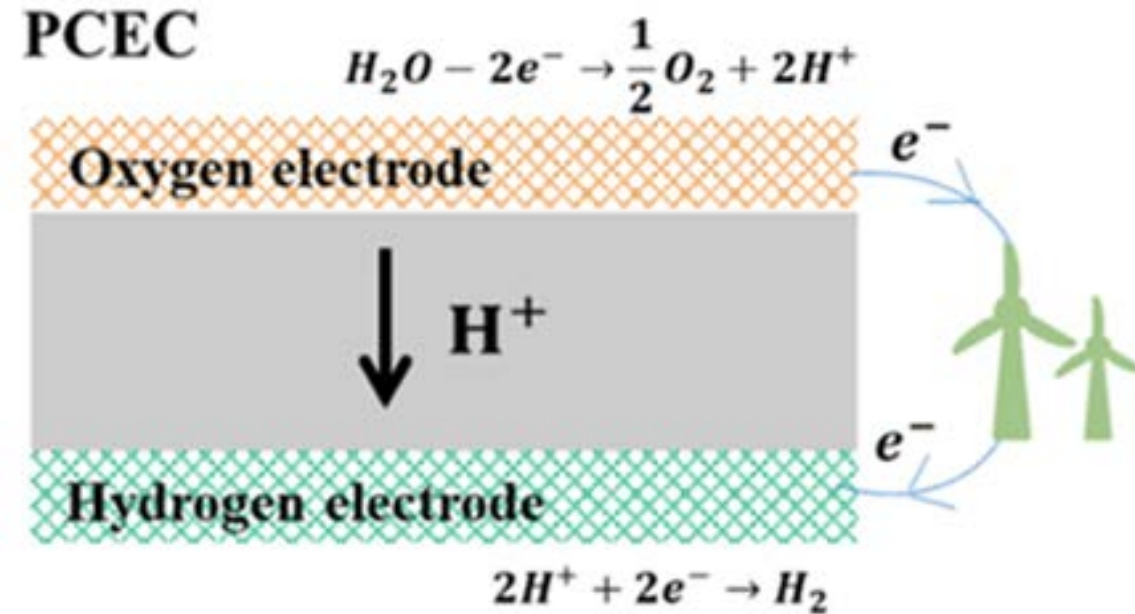


### ❖ Fonctionnement:

- $H_2O \rightarrow$  Électrode à air
- Électrolyte  $\rightarrow$  Diffusion des charges protoniques  $H^+$
- Électrode à hydrogène  $\rightarrow$  Production de l' $H_2$

### ❖ Avantages

- Températures intermédiaires (400 – 600 °C)
- Electrolyse  $\rightarrow$  hydrogène sec



# PROTEC : Stratégie et objectifs chiffrés

## Sélection et mise à l'échelle des procédés de mise en forme sur des matériaux de référence

	Objectifs à M24	Objectifs à M48	Objectifs finaux
<b>PCEC</b>	$\Phi = 25$ mm, $e = 450$ $\mu\text{m}$ ASR <sub>tot</sub> < 1,5 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ @ 600°C 0,6 A.cm <sup>-2</sup> à 1,3V @ 600°C Performances stables sur <b>250h</b>	$\Phi = 50$ mm, $e = 450$ $\mu\text{m}$ ASR <sub>tot</sub> < 1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ @ 600°C <b>0,8 A.cm<sup>-2</sup> à 1,3V @ 600°C</b> Performances stables sur 250h, réversibilité > 10 cycles	$\Phi = 50$ mm, $e = 450$ $\mu\text{m}$ ASR <sub>tot</sub> < 1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ @ 600°C <b>0,8 A.cm<sup>-2</sup> à 1,3V @ 600°C</b> Performances stables sur <b>1000h</b>
Electrolyte	$\sigma = 5$ mS cm <sup>-1</sup> @ 600°C	$\sigma = 10$ mS cm <sup>-1</sup> @ 600°C	Stack 100 We
Positrode	ASR <sub>tot</sub> < 1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ @ 600°C	ASR <sub>tot</sub> < 0,5 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ @ 600°C	$\sigma = 10$ mS cm <sup>-1</sup> @ 600°C
Négatrode	ASR <sub>tot</sub> < 0,1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ @ 600°C	ASR <sub>tot</sub> < 0,1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ @ 600°C	ASR <sub>tot</sub> < 0,5 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ @ 600°C
			ASR <sub>tot</sub> < 0,1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ @ 600°C

## Optimisation des matériaux, architectures, interfaces

Activité électro-catalytique, stabilité chimique  
Architecturation

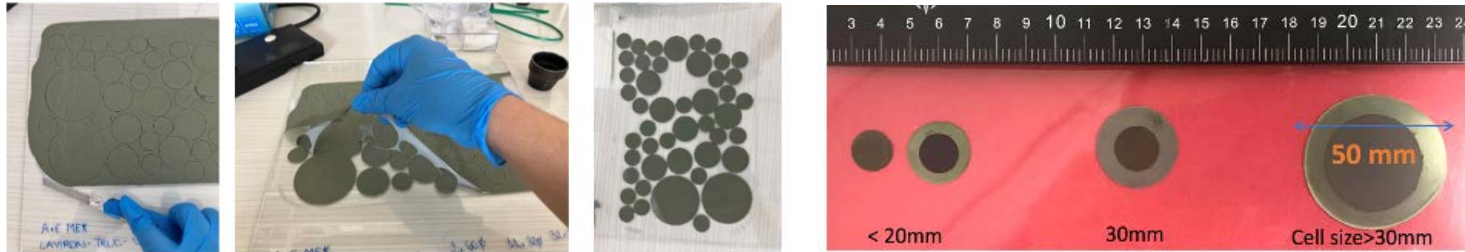
Stabilité chimique, optimisation de la conductivité

Plaque terminale/Inter-connecteur   Positrode   Electrolyte   Negatrode

Diffusion de Cr   Délamination   Compatibilité mécanique

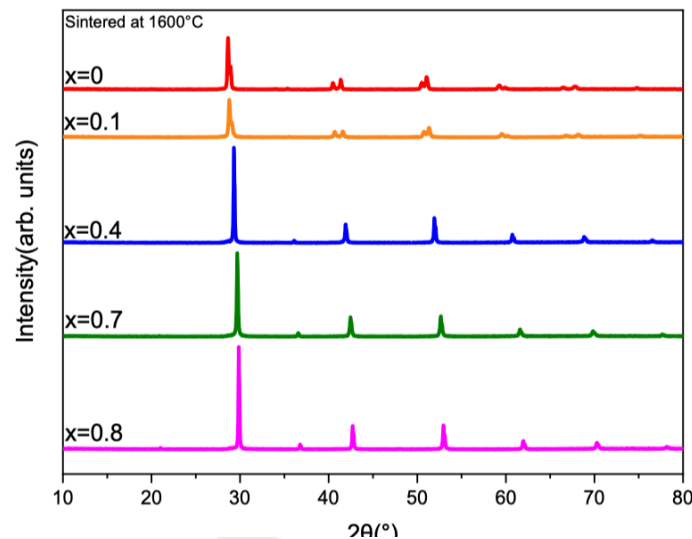
- Optimisation des matériaux et des interfaces, de la mise en forme, mise à l'échelle et test des dispositifs par une démarche incrémentale à partir de matériaux de référence
- Co-coulage en bande de l'électrode à hydrogène et de l'électrolyte/ Dépôt électrode à air par spray ou sérigraphie

# PROTEC : Mise à l'échelle / Nouveaux matériaux



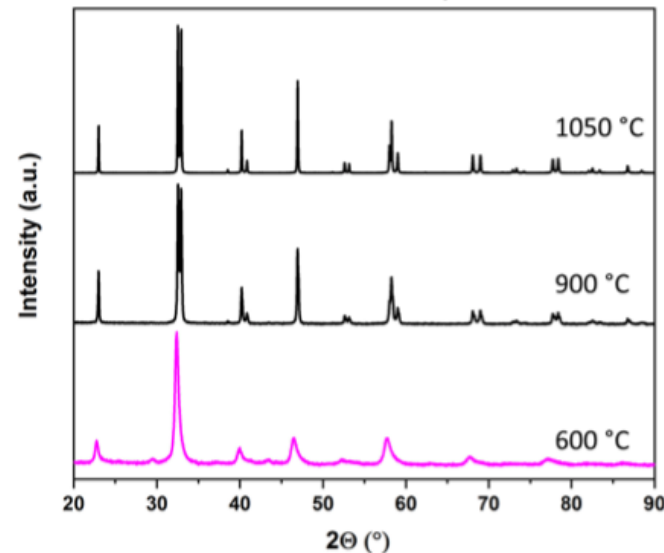
50 mm maîtrisé sur des cellules à base de  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BZCY181)

## Etude du système BZCYYb



Phases pures après optimisation de la synthèse

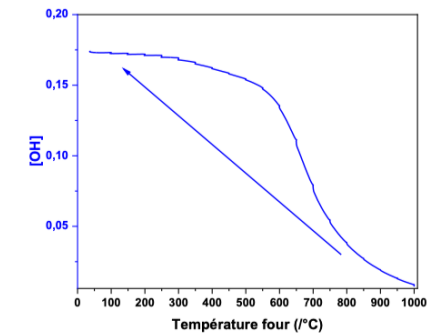
## Nouveaux matériaux $\text{LaNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$



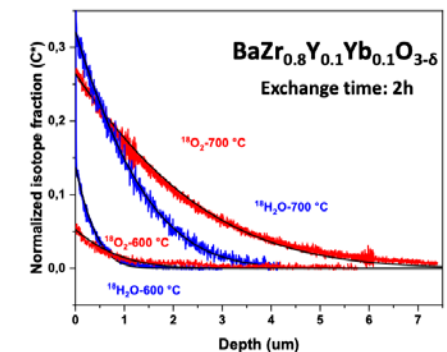
LNF stable vis à vis de Cr,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et BZCY

## Des études fondamentales en cours

### Etude de l'hydratation BCYYb



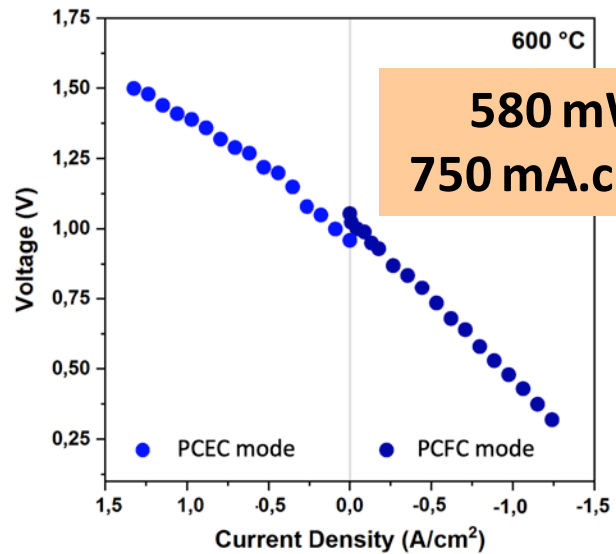
### Echanges isotopiques



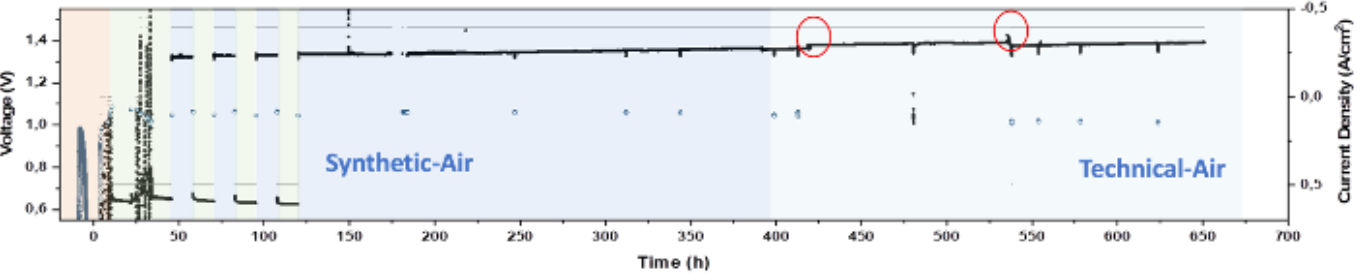
# PROTEC : Tests électrochimiques

## Courbe de polarisation

Ni-BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / SmBSCF



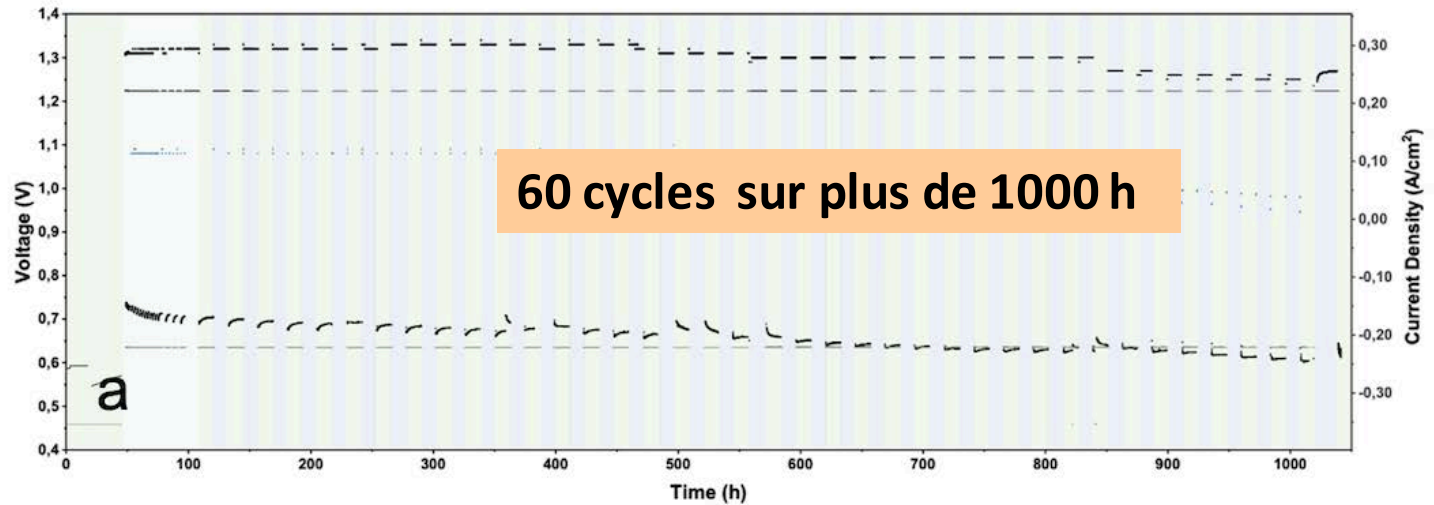
## Durabilité en mode EC



Dégradation liée à une réactivité vis-à-vis du chrome

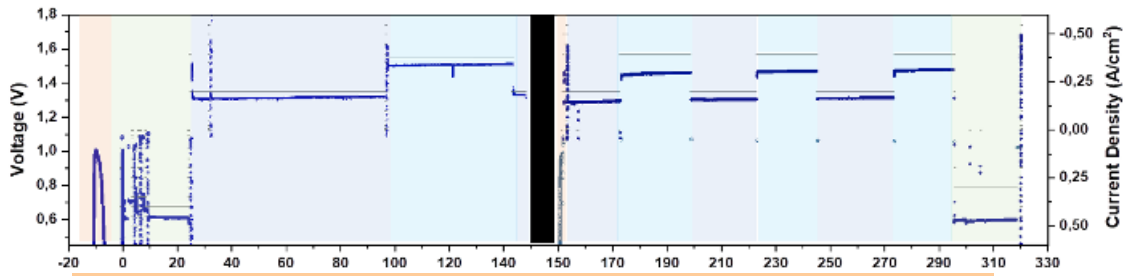
## Cyclabilité

Ni-BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / PrBSCF- BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / PrBSCF



## Cyclabilité 1.3 - 1.5V

Ni-BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / BaZr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / PrBSCF



Possibilité de fonctionnement à V > V<sub>TN</sub>

# L'EHT et la recherche ... en quelque exemples...

- ❖ Une technologie mature... à rendre robuste  
→ *Projet CELCER*



- ❖ *Les systèmes à conduction protonique*  
→ *Projet PROTEC*  
→ *Projet ARCADE*



- ❖ Vers de nouvelles cellules d'EHT recyclables  
→ *Projet européen NOUVEAU*



**NOUVEAU** : NOVEL ELECTRODE COATINGS AND INTERCONNECT FOR SUSTAINABLE AND REUSABLE SOEC

# Le Projet ARCADE :

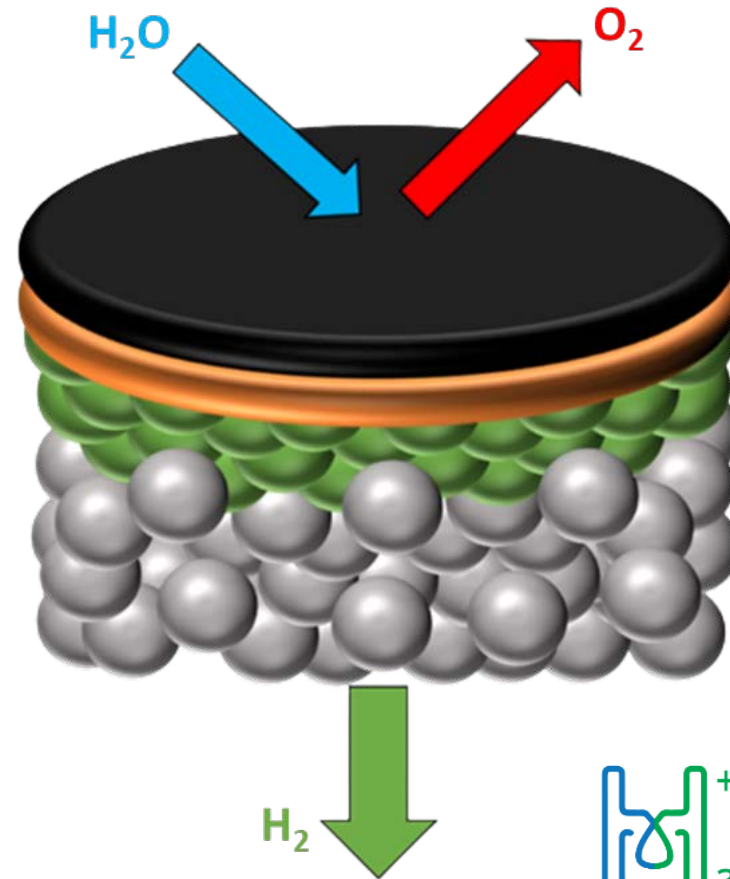
**A**dvanced and **R**obust metal supported **C**ell with proton conducting ceramic for electrolysis **A**pplications in **D**efossilized **E**nergy systems:

Electrode à air  
 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$

Electrolyte  
 $BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$

Electrode à Hydrogène  
 $NiO-Ba(Zr,Ce,Y)O_{3-\delta}$

Support métallique  
Acier inoxydable  
(Riche en Chrome)



Au niveau de la cellule:

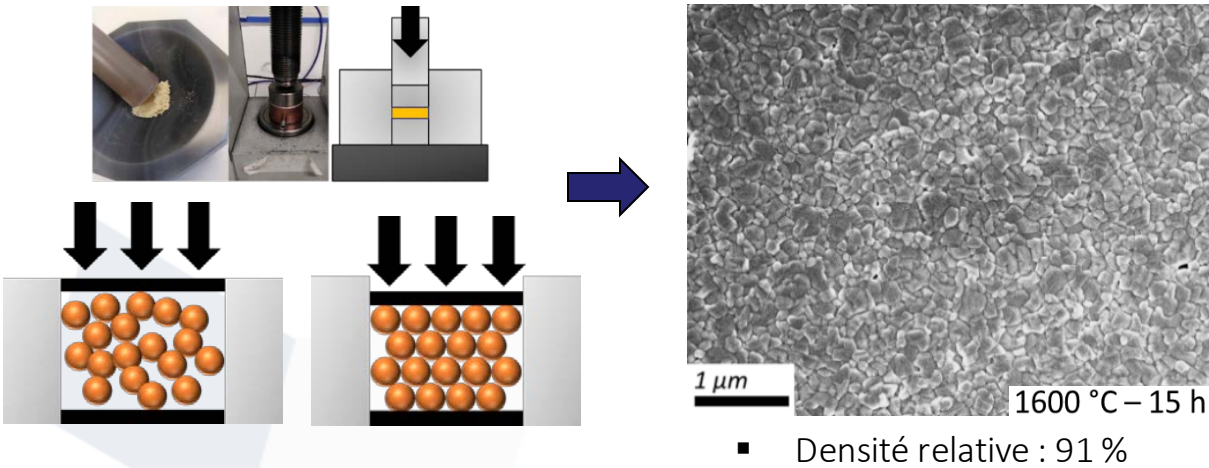
- Abaisser la température de densification de  $BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$
- Accrocher l'électrode en préservant le support métallique



# Projet ARCADE : Densification de l'électrolyte

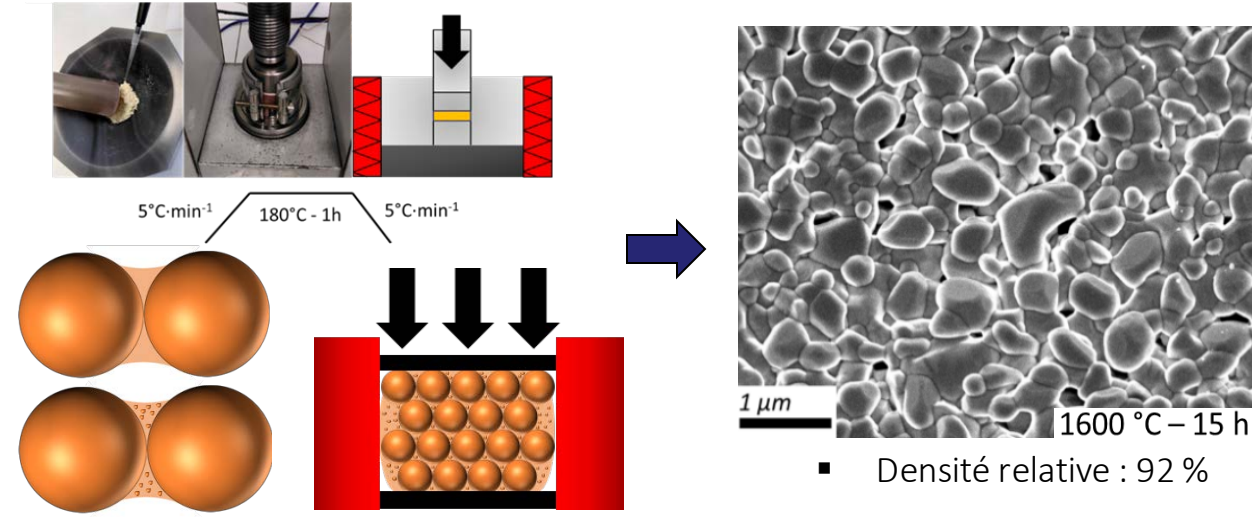
## □ Conventiionnelle (Conv)

- Pressage uni-axial de la poudre (375 Mpa) → pastille crue
- Réarrangement des grains



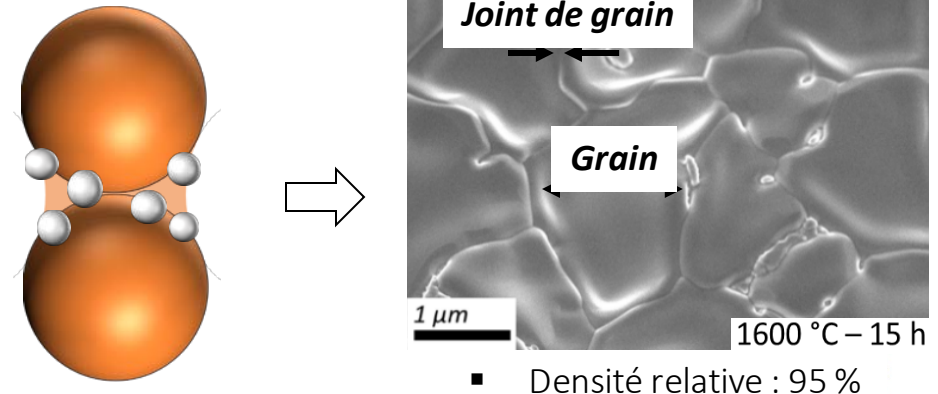
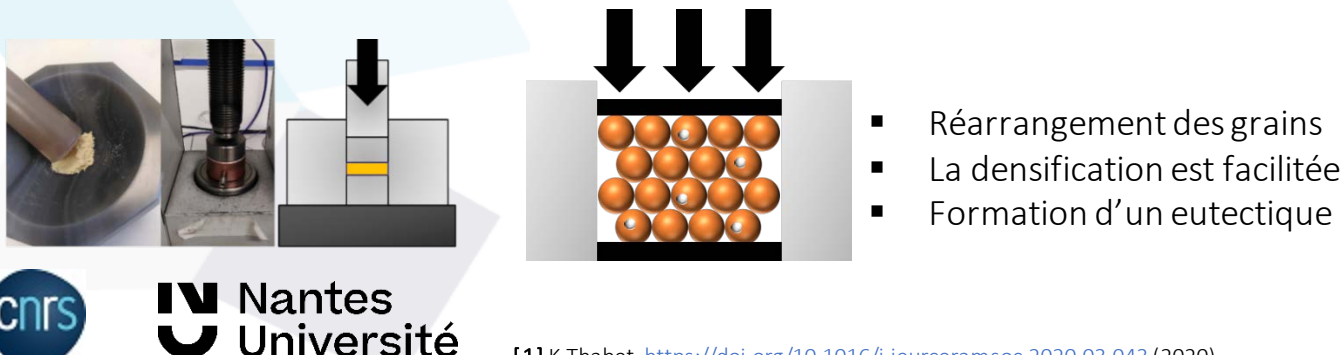
## □ CSP

- Ajout d'un solvant (Eau DI 10 wt%) + Pressage à chaud (180 °C et 375 Mpa)
- Dissolution précipitation à la surface des grains



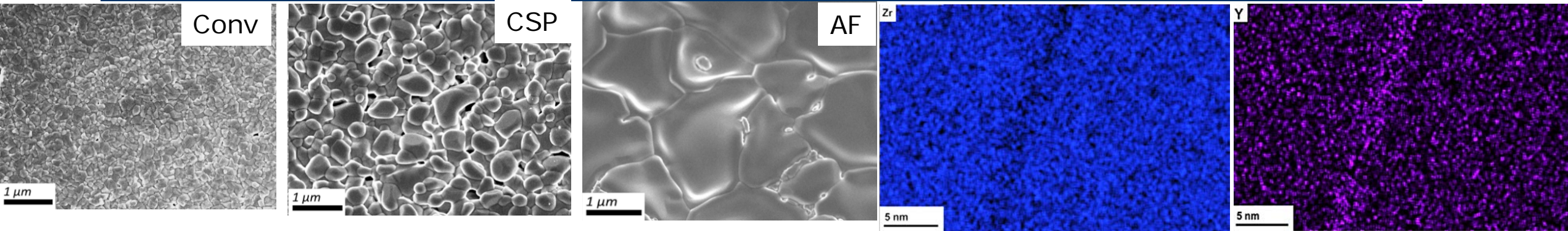
## □ Aide au Frittage (AF)

- Ajout de la poudre de ZnO-Li<sub>2</sub>O (1 wt%) + Pressage uni-axiale (375 Mpa)

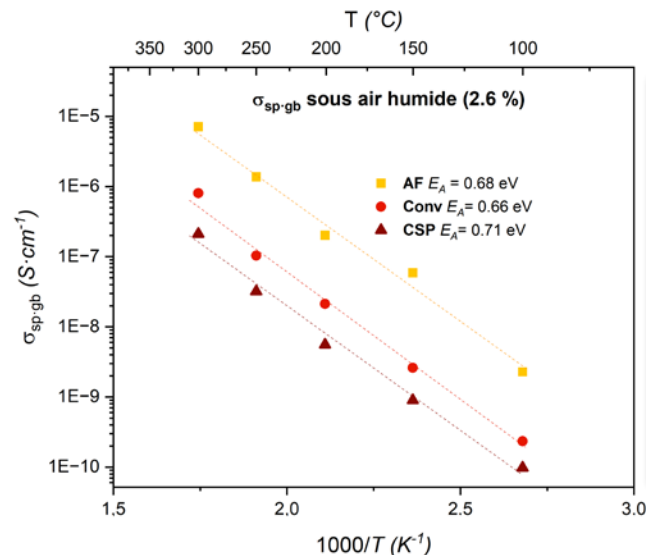
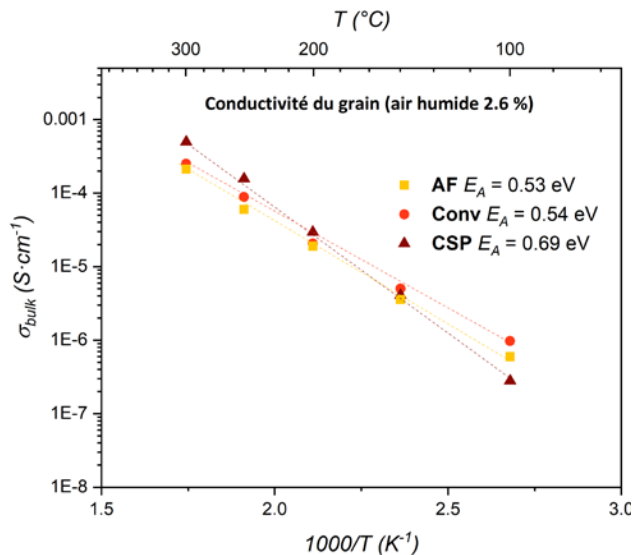


[1] K.Thabet. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.043> (2020).

# Projet ARCADE : Densification de l'électrolyte

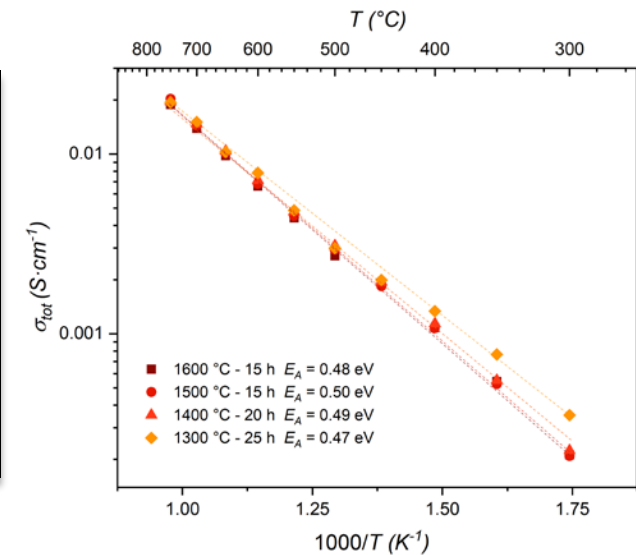


Sintering Protocol	Conv	CSP	AF
Grain density (grain·μm <sup>-2</sup> )	11	3.3	0.06
Mean grain diameter (μm)	0.35	0.55	3.3
Relative density (%)	91	92	95



**Aide au frittage:**

- Meilleure conductivité (Joint de grain)
- Abaissement possible de la température de densification



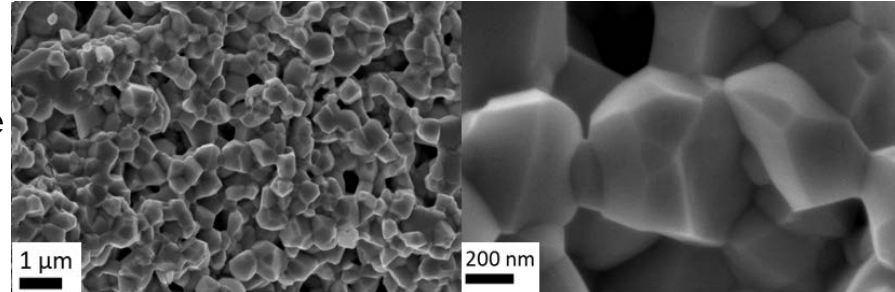
# Projet ARCADE : Electrode à air

## 1. Dépôt

- ❑ Encre de  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 
  - Solvant : 95 wt% alpha terpinéol + 5 wt% ethyl-cellulose
  - 60 wt% poudre (BSCF MT lot 1) + 40 wt% solv ant
  - Broyage
  
- ❑ Composite ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  +  $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ )
  - Solvant : 95 wt% alpha terpinéol + 5 wt% ethyl-cellulose
  - 60 wt% poudre (BSCF and BZCY 50/50 wt%) + 40 wt% solv ant
  - Broyage
  
- ❑ Sérigraphie sur la surface de l'électrolyte
- ❑ Accrochage : 1000 °C pendant 1 h

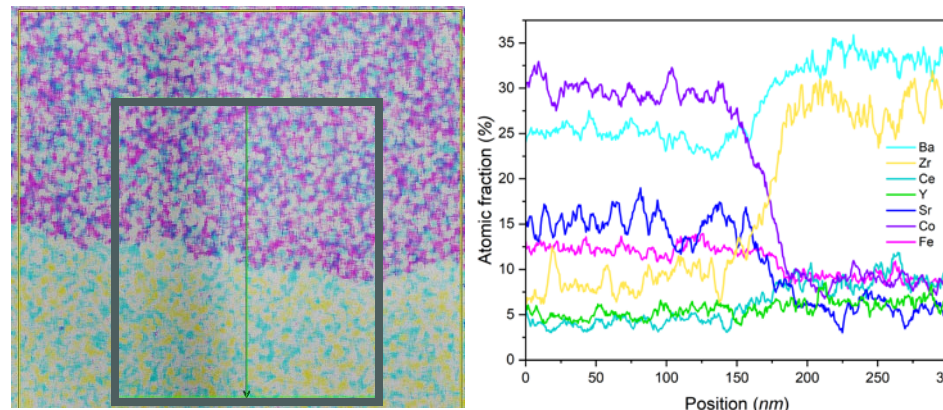
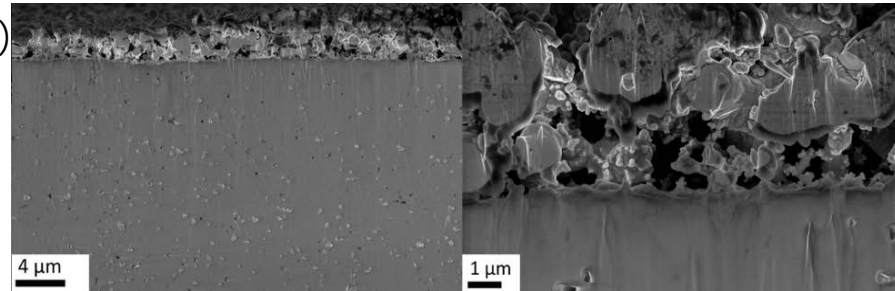


## 2. Composition/Morphologie

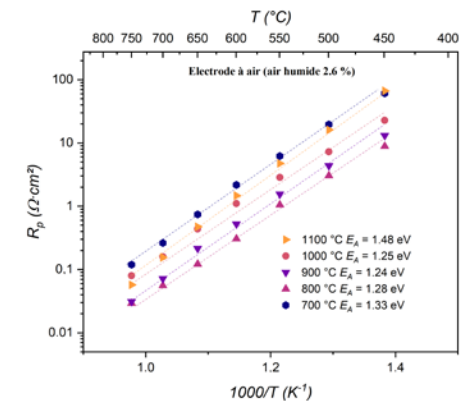
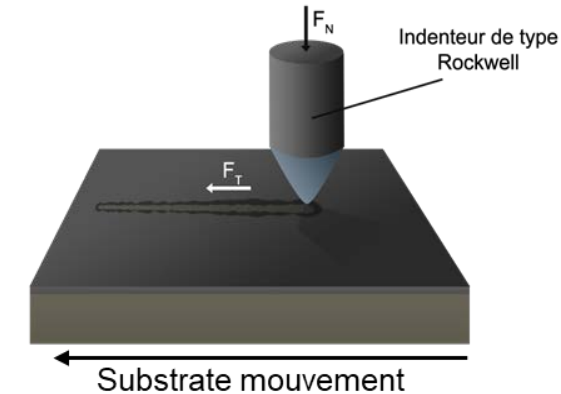


Surface (BSCF)

Composite (BSCF+BZCY)

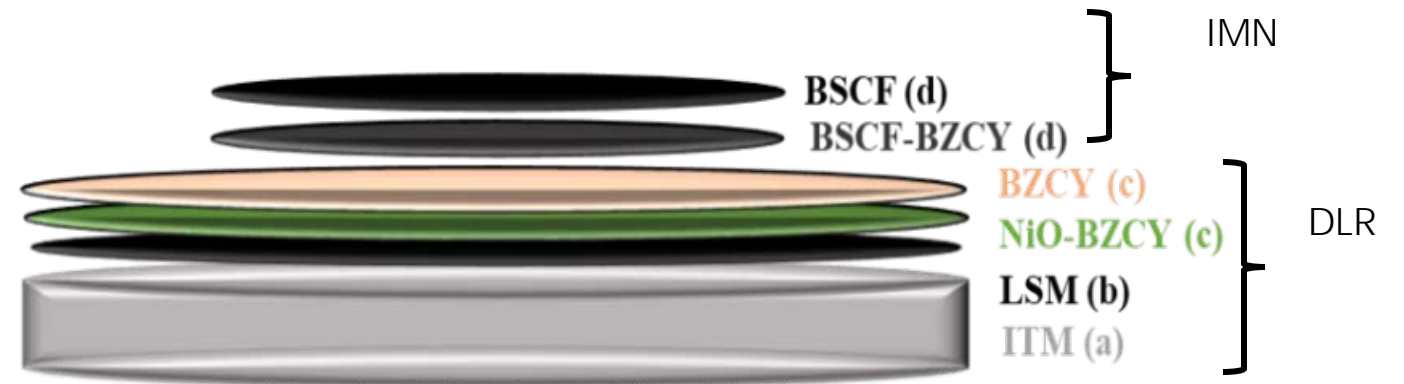
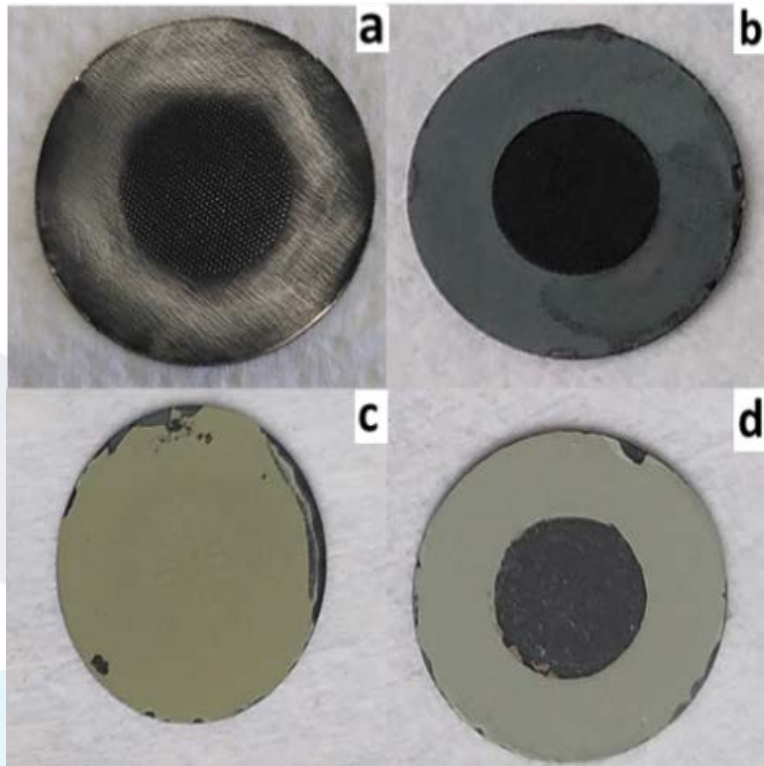


## 3. Propriétés



... pour  $T \geq 800^\circ\text{C}$ !

# Projet ARCADE : Cellules complètes



*... en cours de tests et d'amélioration!*

# L'EHT et la recherche ... en quelque exemples...

- ❖ *Une technologie mature... à rendre robuste*  
→ *Projet CELCER*



- ❖ *Les systèmes à conduction protonique*  
→ *Projet PROTEC*  
→ *Projet ARCADE*



- ❖ *Vers de nouvelles cellules d'EHT recyclables*  
→ *Projet européen NOUVEAU*



**NOUVEAU** : NOVEL ELECTRODE COATINGS AND INTERCONNECT FOR SUSTAINABLE AND REUSABLE SOEC

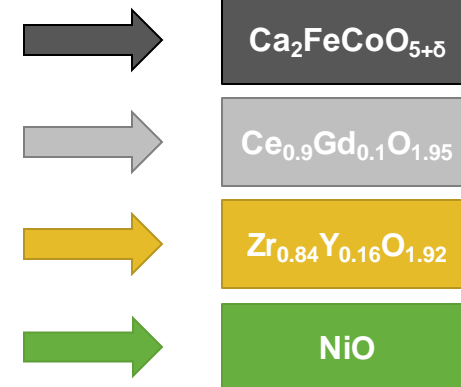
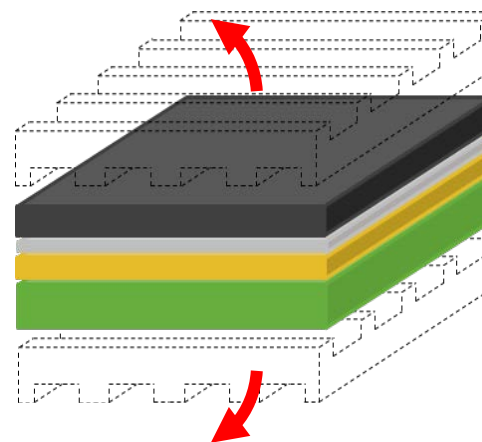
# NOUVEAU :



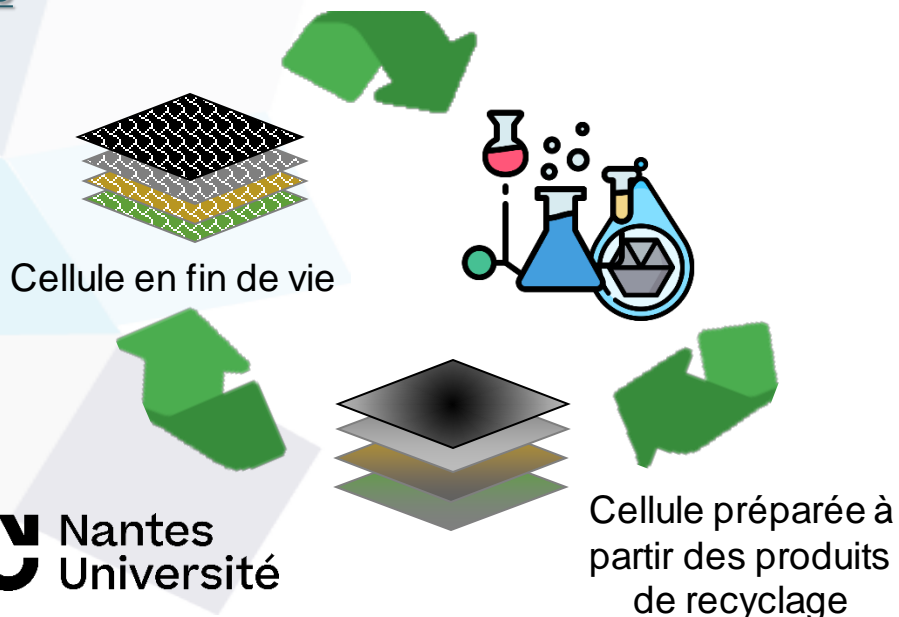
## NOVEL ELECTRODE COATINGS AND INTERCONNECT FOR SUSTAINABLE AND REUSABLE SOEC

### Cellule

- Air Electrode (AE)
- Barrier Layer (BL)
- Electrolyte (E)
- Fuel Electrode (FE)
- Interconnect (I)



### Recyclage



### Caractérisation

#### Traitement:

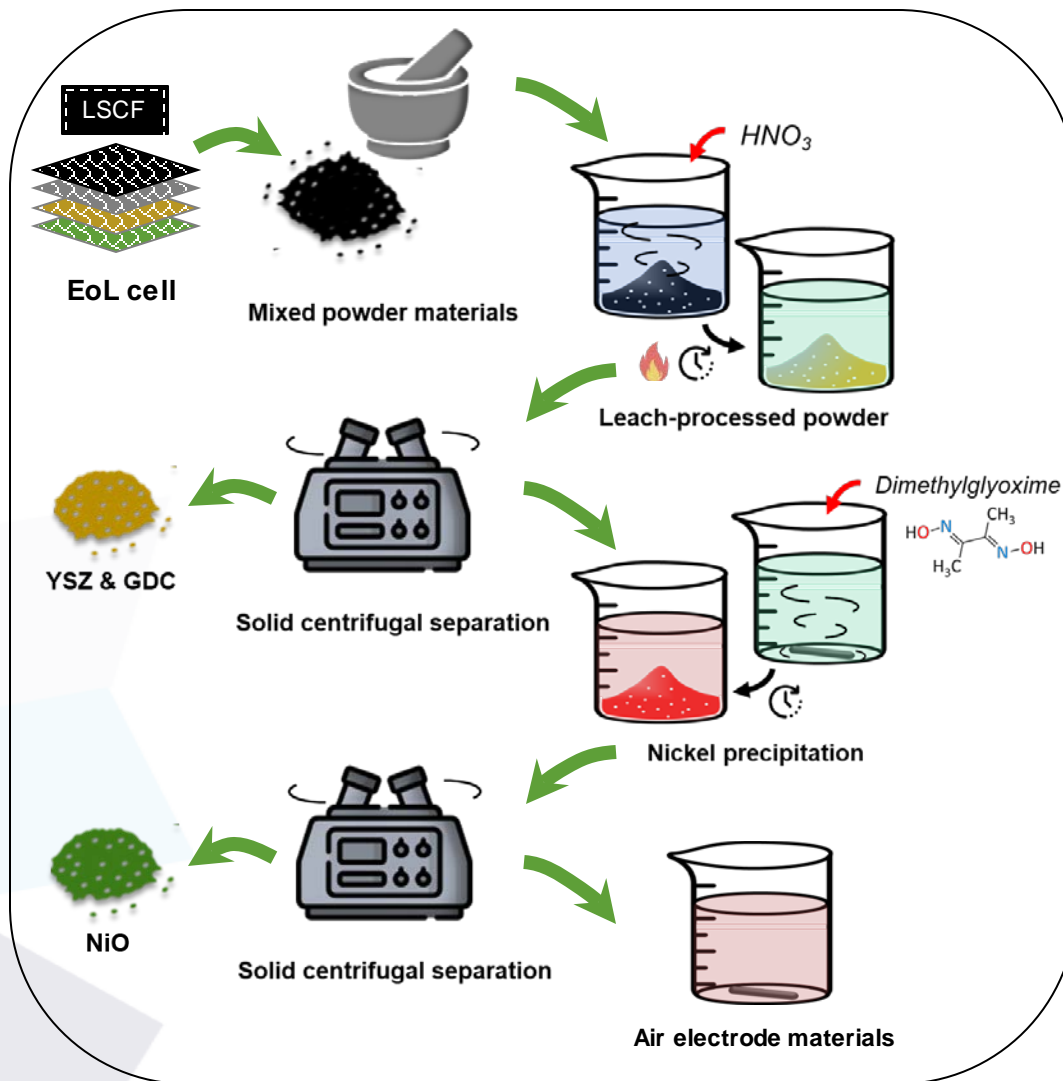
- Compositions différentes (présence d'impuretés)
- Modification des propriétés physicochimiques

ICP-AES,  
DRX,  
MEB-EDX,  
Granulométrie

# NOUVEAU: Stratégie de recyclage

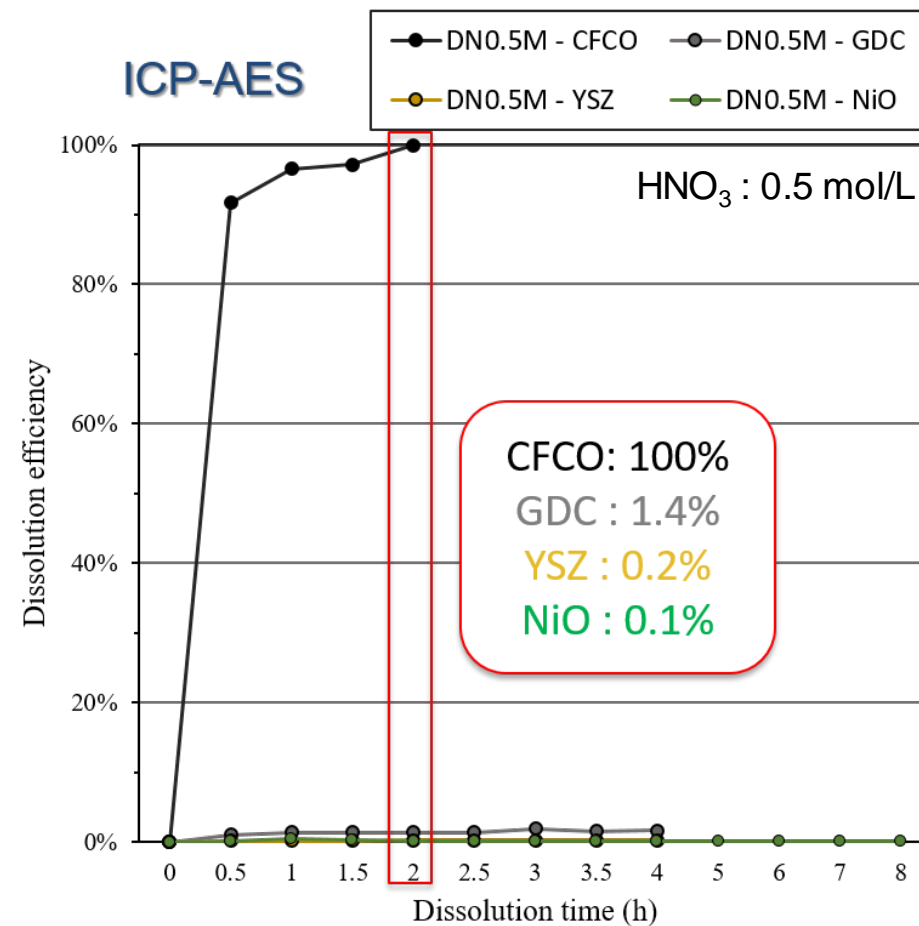


... inspirée des travaux antérieurs de l'IMN\*



## Adaptation à CFCO:

ICP-AES



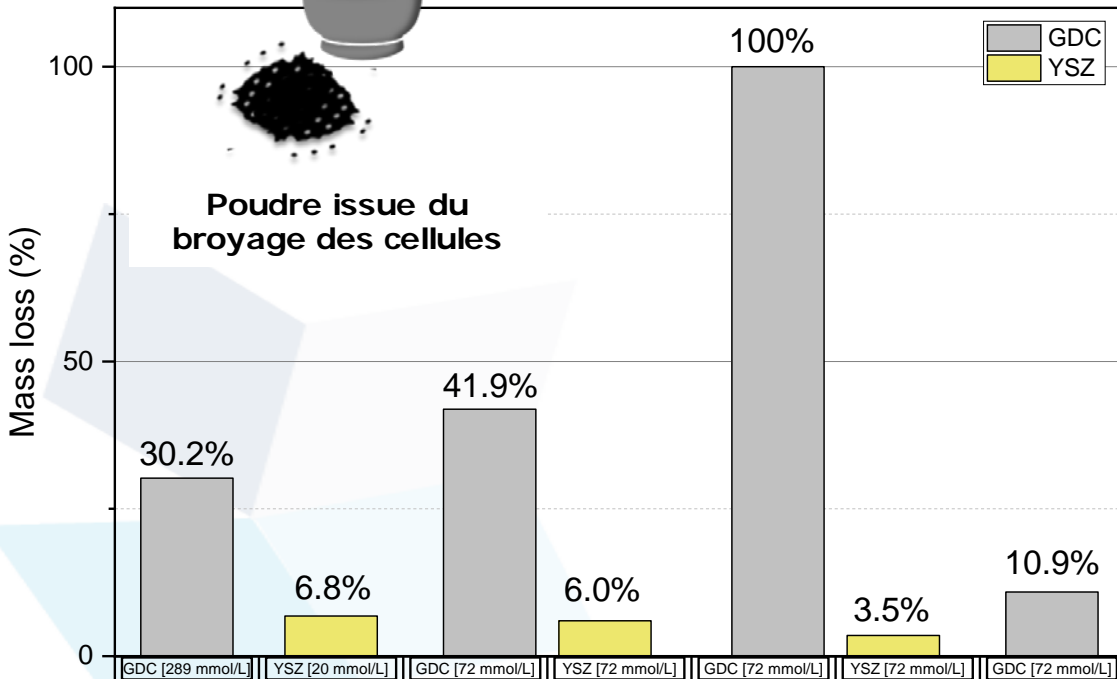
# NOUVEAU: Stratégie de recyclage



## Séparation de YSZ et GDC:



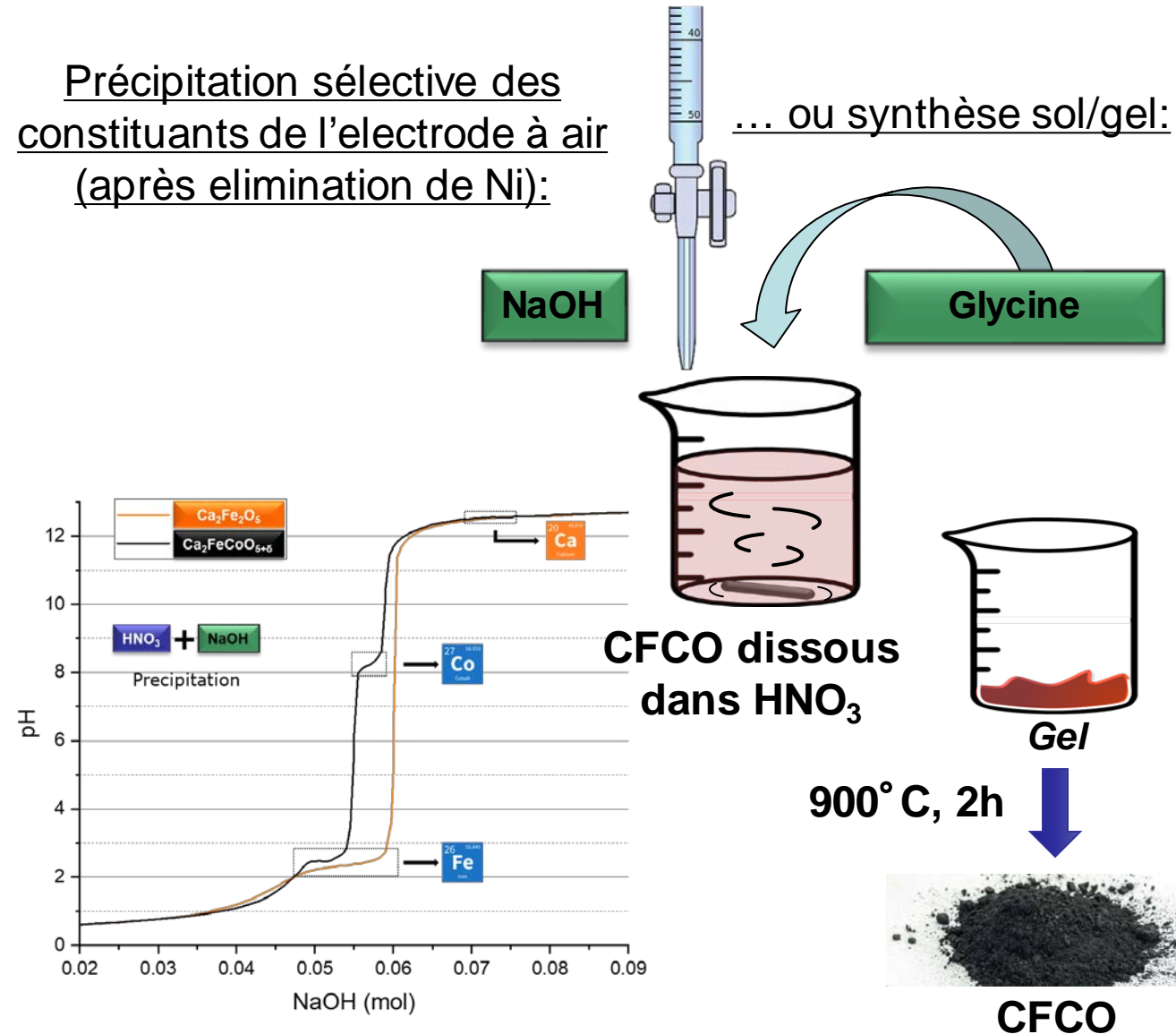
Poudre issue du broyage des cellules



Tests de 4 traitements acides différents  
(Composition, Température, Durée)

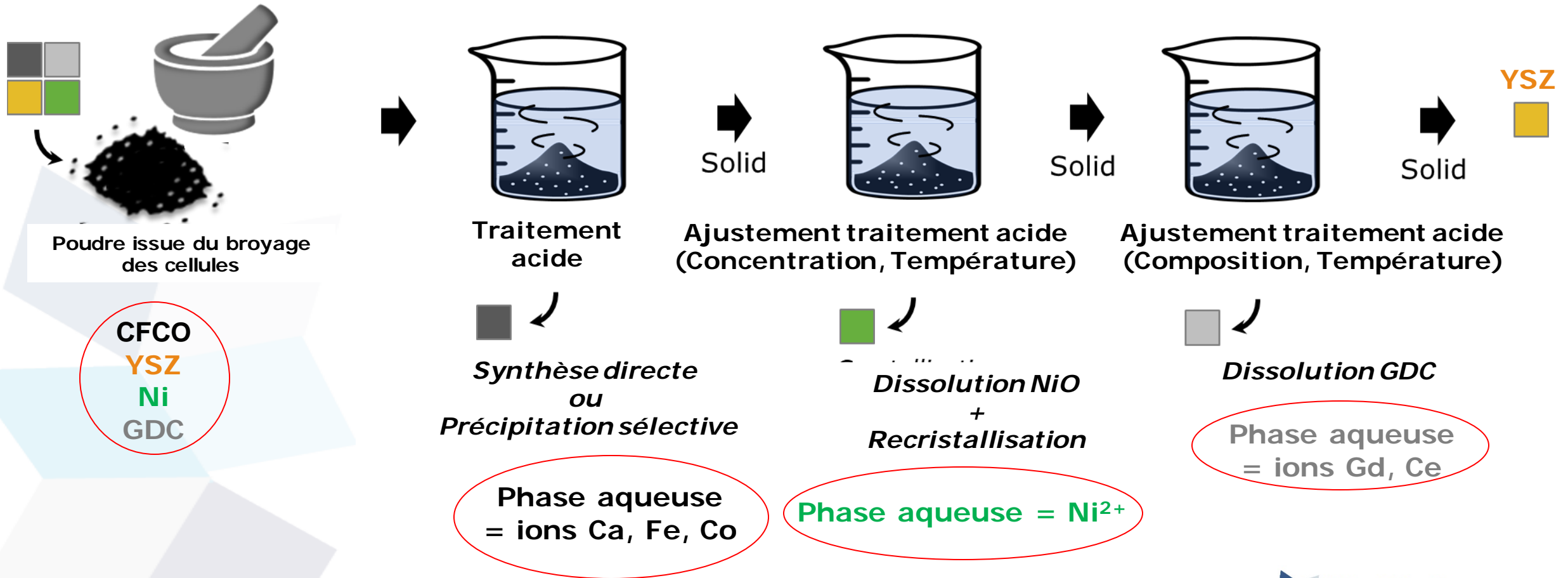
## Précipitation sélective des constituants de l'électrode à air (après élimination de Ni):

... ou synthèse sol/gel:





# NOUVEAU: Stratégie de recyclage



# Conclusion

---

- ✦ EHT : Technologie mature en voie d'amélioration, notamment en termes de durée de vie, et de robustesse:
  - CELCER, mais aussi projets à venir: OPHARM, Cluster CARGO...
- ✦ Des pistes de recherches pour augmenter encore les performances en termes de rendements et de coûts:
  - ARCADE, PROTEC, ... protonique!
- ✦ Une prise en compte des aspects environnementaux en termes d' éco-conception: matériaux, solvants, températures... et de recyclage:
  - NOUVEAU, mais aussi ARCADE, autres...

...Mais rien ne se fera sans volonté politique  
(régulations, harmonisations entre pays, taxes C...)  
et économie d'énergie!

# Remerciements



Société Chimique de France

ARCADE



PROGRAMME  
DE RECHERCHE  
HYDROGÈN



NOUVEAU



CELCER-HT

Elisa Grindler 

PROTEC

Gilles Taillades   
Institut Charles Gerhardt Montpellier



 Nantes  
Université

*Merci de votre attention!*

