



SUJET DE THESE MESR

Département PMDM - Laboratoire ICB

Elaboration et durabilité de cellules de pile à combustible à conduction protonique (PCFC) intégrées dans un stack.

Directeur de thèse : Pr. Gilles CABOCHE gilles.caboche@u-bourgogne.fr
Co-Directeur de thèse : Dr. Lionel COMBEMALE lionel.combemale@u-bourgogne.fr
Laboratoire d'accueil : Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
ICB-UMR6303, CNRS – Université de Bourgogne Franche-Comté
9 Avenue Savary, BP47870 21078 DIJON Cedex

Mots-Clés : Hydrogène ; Pile à combustible ; conduction protonique ; stack ; tests électrochimiques.

Contexte : Dans le contexte de transition énergétique, le recours à l'hydrogène comme vecteur énergétique apparaît une solution incontournable. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), en raison de leur flexibilité dans l'utilisation du combustible et de leur rendement élevé, occuperont une place de premier ordre dans la transition énergétique [1].

Ancrage territorial : La région Bourgogne Franche-Comté est labellisée « Territoire Hydrogène » depuis 2017 en déposant le projet ENRgHy dont les objectifs sont de développer des avancées sur le stockage et la production d'énergie par l'hydrogène. Dans ce cadre, le laboratoire ICB est partenaire du FCLAB (Fuel Cell Lab) qui regroupe l'ensemble des acteurs académiques et industriels du Grand-Est. Le plan d'investissement Hydrogène 2020, annoncé par le gouvernement renforce ces thématiques de recherche dans lequel notre laboratoire est inscrit depuis 1994.

Etat de l'art : Les recherches concernant les piles à combustible se sont jusqu'à présent concentrées sur deux axes : les basses températures ($25 < T < 180^{\circ}\text{C}$) dominées par les piles à électrolyte polymère PEMFC et les hautes températures ($500 < T < 1000^{\circ}\text{C}$), domaine de prédilection des piles à combustible à électrolyte oxyde SOFC. Depuis les années 2000, les piles à combustible céramiques à conduction protonique PCFC suscitent un intérêt croissant : il s'agit d'un système qui combine les avantages des PEMFC et des SOFC. Le fonctionnement de la PCFC est basé sur la conduction protonique d'un électrolyte céramique dans le domaine de température $400 - 600^{\circ}\text{C}$. Dans cette gamme de température, le vieillissement des matériaux est moins rapide que dans le cas des SOFC du fait d'une température de fonctionnement moins élevée. De plus, la cogénération (exploitation de la chaleur résiduelle) peut être envisagée et permet d'obtenir un rendement total élevé. Les composés de type AMO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$; $M = \text{Ce}, \text{Zr}$, structure pérovskite) sont les matériaux les plus étudiés à l'heure actuelle dans le domaine des électrolytes de PCFC. Dans ces composés, la substitution du cation métallique M par un cation trivalent (Y, Gd, In, Sc, etc.) permet d'exalter les propriétés de diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin du matériau. A ce jour, le composé $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY10) présente l'une des plus fortes conductivités protoniques à 600°C parmi les oxydes de structure perovskite.

Descriptif détaillé de la thèse : Le travail réalisé au cours de ce doctorat se basera sur les acquis de l'ICB en matière de mise en forme de cellules pour pile à combustible et des tests électrochimiques associés. Trois volets principaux seront abordés.

Le premier concernera la mise en forme de cellules de grande dimension (7 x 7 cm) pour pile PCFC. Cette étape, essentielle pour les suivantes, sera réalisée par coulage en bande successif des différentes couches (électrodes et électrolyte) et se basera sur le brevet WO 2014057218 A2 [3]. Un frittage multi-étape sera nécessaire en raison des températures élevées nécessaires pour densifier les conducteurs protoniques. Un dépôt de ces électrolytes par sputtering sur support anodique pourra également être envisagé [4]. Le deuxième volet portera sur la réalisation d'un stack de deux cellules et sa caractérisation électrochimique au moyen du « short stack » de Fiaxell Technologies acquis par ICB. Les résultats obtenus dans cette partie permettront d'appréhender les mécanismes lors du fonctionnement d'une pile et préciseront les étapes clés à l'origine des performances des PCFC. Le troisième volet s'intéressera aux différents matériaux du système après essais électrochimiques. Il permettra de mettre en évidence la compatibilité, la stabilité et la durabilité des différents matériaux constituant le cœur des piles PCFC.

Collaborations internationales : De fortes collaborations existent avec l'Université de Gênes (Italie) et le Colorado Fuel Cell Center de Golden (USA), des séjours dans ces laboratoires dans le cadre de ces Recherches seront mis en place pour le doctorant via le programme de mobilité de l'EUR-EIPHI.

¹ E.D Wascmann, Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells, Science 334, 2011, 935-939.

<https://doi.org/10.1126/science.1204090> , 2011

² K.-R. Lee, C.-J. Tseng, S.-C. Jang, J.-C. Lin, K.-W. Wang, J.-K. Chang, T.-C. Chen, S.-W. Lee, Fabrication of anode-supported thin BCZY electrolyte protonic fuel cells using NiO sintering aid, Inter. J. of Hydrogen Ener. 44, 2019, 23784-23792 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.097>

³ V. Sivasankaran, L. Combemale, G. Caboche, Brevet : Method for preparing a fuel cell WO 2014057218 A2, <https://patents.google.com/patent/WO2014057218A2/en>

⁴ Ricote S., Bonanos N., Marco de Lucas M-C., Caboche G., [Structural and conductivity study of the proton conductor \$BaCe_{\(0.9-x\)}Zr_xY_{0.1}O_{\(3-\delta\)}\$ at intermediate temperatures](#) J. Power Sources - n° 193 - 2009 – 189-193



PhD Thesis proposal
PMDM department – ICB laboratory

**Elaboration and durability of protonic ceramic fuel cell
(PCFC) integrated in a stack.**

Thesis supervisor : Pr. Gilles CABOCHE gilles.caboche@u-bourgogne.fr
Thesis co-supervisor : Dr. Lionel COMBEMALE lionel.combemale@u-bourgogne.fr
Laboratory : Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
ICB-UMR6303, CNRS – Université de Bourgogne Franche-Comté
9 Avenue Savary, BP47870 21078 DIJON Cedex, FRANCE

Keywords : Hydrogen ; Fuel cell ; protonic conduction ; stack ; electrochemical performance

Context: In the context of the energy transition, the use of hydrogen as an energy vector appears to be a main solution. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), due to their flexibility in fuel use and high efficiency, will be at the forefront of the energy transition [1].

Territorial anchorage: The Burgundy Franche-Comté region is labeled «Hydrogen Territory» since 2017 by introducing the ENRgHy project whose objectives are to develop advances on the storage and production of energy by hydrogen. In this context, the ICB laboratory is a partner of the FCLAB (Fuel Cell Lab), which brings together all the academic and industrial actors of the North East of France. The Hydrogen 2020 investment plan, announced by the government, reinforces these research themes in which our laboratory has been involved since 1994.

State of the art: Research on fuel cells has so far focused on two axes: low temperatures ($25 < T < 180^{\circ}\text{C}$) dominated by PEMFC polymer electrolyte membrane fuel cell and high temperatures ($500 < T < 1000^{\circ}\text{C}$) for SOFC Oxide Electrolyte Fuel Cell. Since the 2000s, there has been a growing interest in PCFC proton-conduction ceramic fuel cells, a system that combines the benefits of PEMFCs and SOFCs. The operation of the PCFC is based on proton conduction of a ceramic electrolyte in the $400 - 600^{\circ}\text{C}$ temperature range. In this temperature range, the ageing of materials is less important than in the case of SOFC due to a lower temperature range. In addition, co-generation (exploitation of residual heat) can be considered and achieves a high total efficiency. The compounds AMO_3 based type ($A = \text{Ba, Sr; M} = \text{Ce, Zr}$, perovskite structure) are the most studied materials at present in the field of PCFC electrolytes. In these compounds, the substitution of the metal cation M by a trivalent cation (Y, Gd, In, Sc, etc.) enables the diffusion properties of hydrogen to be exalted within the crystalline network of the material. To date, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY10) has one of the strongest proton conductivities at 600°C among perovskite structural oxides.

Description of the thesis: The works carried out during this PhD will be based on the ICB's achievements in the fabrication of fuel cells and associated electrochemical tests. Three main areas will be addressed.

The first will involve the shaping of large cells (7 x 7 cm) for PCFC. This step, essential for the following, will be carried out by successive band casting of the different layers (electrodes and electrolyte) and will be based on the WO 2014057218 A2 patent [3]. Multi-stage sintering will be required due to the high temperatures required to densify protonic conductors. Deposition of these electrolytes by sputtering on an anodic medium may also be considered [4]. The second part will focus on the realization of a stack of two cells and its electrochemical characterization using the «short stack» of Fiixell Technologies acquired by our team. The results obtained in this section will allow to understand the mechanisms during the operation of a fuel cell and will specify the key steps that lead to the performance of PCFCs. Finally, the third part will focus on the different materials of the system after electrochemical testing. It will highlight the compatibility, the stability and the durability of the materials core components of PCFC.

International collaborations: Strong collaborations exist with the University of Genoa (Italy) and the Colorado Fuel Cell Center of Golden (USA), stays in these laboratories within the framework of this research will be set up for the PhD student via the mobility program of the EIPHI graduate school.

¹ E.D Wascmann, Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells, Science 334, 2011, 935-939. <https://doi.org/10.1126/science.1204090> , 2011

² K.-R. Lee, C.-J. Tseng, S.-C. Jang, J.-C. Lin, K.-W. Wang, J.-K. Chang, T.-C. Chen, S.-W. Lee, Fabrication of anode-supported thin BCZY electrolyte protonic fuel cells using NiO sintering aid, Inter. J. of Hydrogen Ener. 44, 2019, 23784-23792 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.097>

³ V. Sivasankaran, L. Combemale, G. Caboche, Brevet : Method for preparing a fuel cell WO 2014057218 A2, <https://patents.google.com/patent/WO2014057218A2/en>

⁴ Ricote S., Bonanos N., Marco de Lucas M-C., Caboche G., [Structural and conductivity study of the proton conductor \$\text{BaCe}_{\(0.9-x\)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{\(3-\delta\)}\$ at intermediate temperatures](#) J. Power Sources - n° 193 - 2009 – 189-193