

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : « *Chimie des Matériaux* »

Par

Lozane Hamze

« Synthesis and Characterization of Proton Conducting Ceramic Electrolyte Materials for Hydrogen Production Devices by Water Electrolysis »

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 10/09/2025

Unité de recherche : CNRS UMR 6502 – Institut des Matériaux de Nantes Jean-Rouxel (IMN)

Rapporteurs avant soutenance :

Noriko Sata

Christophe TENAILLEAU

Senior Researcher, Deutsche Zentrum für Luft-und Raumfahrt (DLR), Stuttgart.

Maître de Conférences, Université de Toulouse, Toulouse

Composition du Jury :

Président :

Examineurs : Noriko Sata

Christophe Tenailleau

Christine Martin

Florent Boucher

Gilles Taillades

Senior Researcher, Deutsche Zentrum für Luft-und Raumfahrt (DLR), Stuttgart

Maître de Conférences, Université de Toulouse, Toulouse

Directrice de Recherche, CNRS, Caen

Directeur de Recherche, CNRS, IMN, Nantes

Professeur, Université de Montpellier, Montpellier

Dir. de thèse : Olivier Joubert

Co-dir. de thèse : Eric Quarez

Professeur, Nantes Université, IMN, Nantes

Chargé de Recherche, CNRS, IMN, Nantes

Titre : Synthèse et caractérisation de matériaux électrolytes céramiques conducteurs de protons pour les dispositifs de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

Mots clés : PCECs, électrolytes conducteurs de protons, BZCYYb, additif de frittage, conductivité, diffraction des neutrons, tilt d'octaèdre, transition de phase.

Résumé : Les céramiques conductrices de protons, notamment la famille des pérovskites $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ ($0 \leq x \leq 0.8$), représentent des matériaux d'intérêt majeur pour les dispositifs électrochimiques de nouvelle génération, tels que les piles à combustible et les électrolyseurs à céramique protonique. Leur conductivité étant fortement liée à l'état d'hydratation, une caractérisation approfondie des phases hydratées et déshydratées a été menée. Des nanopoudres de phase pure ont été synthétisées par la méthode glycine-nitrate, puis caractérisées par diffraction des neutrons (ND), diffraction des rayons X (XRD), analyse thermogravimétrique (TGA) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les phases hydratées ont été étudiées telles que synthétisées, tandis que les phases déshydratées ont été obtenues par recuit sous vide à haute température. A partir des données

de diffraction, deux diagrammes de phase ont été établis : l'un pour les composés hydratés $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}(\text{H}_2\text{O})_{0.1}$ en atmosphère d'azote, et l'autre pour les composés déshydratés $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ sous vide. Ces diagrammes révèlent l'influence du rapport Zr/Ce et de l'hydratation sur la symétrie cristalline, les transitions de phase et la dilatation thermique. La déshydratation mesurée par TGA a été corrélée aux variations du volume de la maille, permettant d'évaluer l'expansion chimique liée à l'incorporation d'eau. Par ailleurs, l'utilisation d'additifs de frittage à base de Zn et de stratégies de dopage interne a permis d'améliorer la densification du composé $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ ($x = 0.4$), avec une densité relative supérieure à 90 % à 1400 °C, tout en maintenant une conductivité ionique élevée de $0.9 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 700 °C sous N_2 humidifié.

Title: Synthesis and Characterization of Proton Conducting Ceramic Electrolyte Materials for Hydrogen Production Devices by Water Electrolysis.

Keywords: PCECs, proton-conducting electrolytes, BZCYYb, sintering aid, conductivity, neutron diffraction, octahedral tilting, phase transition

Abstract: Proton-conducting ceramics, particularly the $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) perovskite family, have emerged as key materials for next-generation energy systems, including protonic ceramic fuel cells and electrolysis cells. Characterizing both hydrated and dehydrated phases is essential, as their proton conductivity is strongly influenced by hydration. In this thesis, pure-phase nano-powders were synthesized via the glycine-nitrate method and characterized using neutron diffraction (ND), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Hydrated phases were analyzed in their as-synthesized form, while dehydrated phases were obtained by high-temperature treatment under vacuum. Based on the ND and XRD

results, two phase diagrams were developed: one for hydrated $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}(\text{H}_2\text{O})_{0.1}$ in a nitrogen atmosphere and another for dehydrated $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ in vacuum. These diagrams reveal the influence of Zr/Ce ratio and hydration state on structural symmetry, phase transition temperatures, and thermal expansion. Mass loss due to dehydration (TGA) was correlated with unit cell volume changes (XRD), allowing quantification of chemical expansion caused by water uptake. Additionally, Zn-based sintering aids and internal doping strategies were used to improve the densification of $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ ($x = 0.4$). These approaches enabled sintering at 1400 °C to >90% relative density while maintaining high ionic conductivity, reaching $0.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 700 °C in humidified N_2 .