
Compréhension des mécanismes de dégradation des cellules à oxyde solide par une approche multi-échelle couplant calculs ab-initio et modèles de cinétiques électrochimiques

Understanding the degradation mechanisms of solid oxide cells by a multi-scale approach coupling ab-initio calculations and electrochemical kinetic models

Contexte et problématique

Les cellules à oxydes solides ('SOCs' pour 'Solid Oxide Cells') sont des convertisseurs électrochimiques fonctionnant à hautes températures qui peuvent transformer le dihydrogène en électricité en mode pile à combustibles ou inversement en électrolyse. Ces systèmes ont récemment attiré une attention croissante grâce à des rendements énergétiques très importants. Néanmoins, la durabilité des SOCs reste à ce jour insuffisante pour un déploiement industriel à grande échelle [1]. En effet, les dégradations de l'électrode à hydrogène, classiquement composée d'un cermet de Nickel et de Zircone Stabilisée à l'Yttrium (Ni-YSZ), et de l'électrode à oxygène, composée d'une Ferro-Cobaltite de Lanthane dopée au Strontium (LSCF), sont reconnues comme étant les deux phénomènes majeurs contribuant au vieillissement accéléré de la cellule [2,3]. Néanmoins, les mécanismes sous-jacents entraînant cette dégradation restent mal compris à ce jour et dépendent de phénomènes multi-physiques complexes impliquant différentes échelles. Ainsi, la décomposition physicochimique du LSCF ou la déstabilisation de l'interface Ni-YSZ sont fonction des mécanismes électrochimiques mis en jeu à l'échelle de l'électrode couplés avec des évolutions du matériau à l'échelle atomique.

Programme de travail

Dans cette thèse, il est proposé de mettre en œuvre une modélisation multi physique et multi échelle pour mieux comprendre et élucider le fonctionnement et la dégradation des électrodes SOCs. Pour ce faire, les modèles électrochimiques disponibles au CEA/Liten à l'échelle des électrodes [4] seront associés à des modèles ab-initio qui seront développés au CEA/DAM sur ces matériaux. Des données expérimentales déjà disponibles seront utilisées pour valider la démarche et ainsi proposer un outil numérique capable de prévoir la dégradation. Dans ce cadre, le travail de thèse se déroulera en deux étapes majeures :

1) Des modèles basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) seront construits pour les deux électrodes. Le doctorant s'attachera plus particulièrement à étudier à l'échelle atomique les évolutions induites par la dégradation à la fois sur la structure de l'interface Ni/YSZ et celle en surface du LSCF. Ces calculs seront réalisés en liens avec des modèles de cinétiques électrochimiques élémentaires qui pourront fournir des conditions limites telles

que la distribution du taux de lacunes dans la double couche électrochimique à l'interface Ni/YSZ. Les résultats seront ensuite confrontés à des caractérisations fines des matériaux après vieillissement comme la spectrométrie photo-électronique des rayons X (XPS) pour la surface du LSCF.

2) Sur la base des simulations DFT précédentes, des lois de dégradation seront établies et intégrées dans les modèles de cinétiques électrochimiques. L'utilisation de ces modèles permettra de calculer la réponse des électrodes en cours de fonctionnement. Les résultats obtenus seront finalement validés en les comparant à des données expérimentales disponibles au laboratoire. Une fois validée, l'approche de modélisation sera utilisée afin de proposer des solutions sur les matériaux ou les conditions de fonctionnement pour atteindre les objectifs de performances et durabilité pour l'électrolyse hautes températures.

Profil du candidat: L'étudiant aura des compétences en mécanique quantique et calculs DFT. Des connaissances en physique de la matière condensée et électrochimie des solides seront également appréciées. Une bonne maîtrise de la langue anglaise ou française sera également nécessaire.

Lieu de la thèse: CEA-DAM-DIF, Bruyères-le-Châtel, France. Des échanges réguliers ainsi que des courts séjours au CEA-Liten (Grenoble, France) seront programmés au cours de la thèse.

Période: Trois ans avec un démarrage en octobre/novembre 2021.

Pour postuler

Pour candidater à cette offre, veuillez envoyer votre CV et lettre de présentation à info@genvia.com avec pour objet [Candidature Thèse – NOM PRENOM].

Références

- [1] Y. Wang, W. Li, L. Ma, W. Li, X. Liu, Degradation of solid oxide electrolysis cells: Phenomena, mechanisms, and emerging mitigation strategies—A review, *J. Mater. Sci. Tech.*, 55 (2020) 35.
- [2] J. Laurencin, M. Hubert, D. Ferreira Sanchez, S. Pylypko, M. Morales, A. Morata, B. Morel, D. Montinaro, F. Lefebvre-Joud, E. Siebert, Degradation mechanism of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}/Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} composite electrode operated under solid oxide electrolysis and fuel cell conditions, *Electrochimica acta*, 241 (2017) 459.
- [3] F. Monaco, M. Hubert, J. Vulliet, J.P. Ouweltjes, D. Montinaro, P. Cloetens, P. Piccardo, F. Lefebvre-Joud, J. Laurencin, Degradation of Ni-YSZ Electrodes in Solid Oxide Cells: Impact of Polarization and Initial Microstructure on the Ni Evolution, *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (15), (2019) F1229-F1242.
- [4] J. Laurencin, M. Hubert, K. Couturier, T. Le Bihan, P. Cloetens, F. Lefebvre-Joud, E. Siebert, Reactive Mechanisms of LSCF Single-Phase and LSCF-CGO Composite Electrodes Operated in Anodic and Cathodic Polarizations, *Electrochimica Acta*, 174 (2015) 1299.