

DEPARTEMENT PMDM : PROCESSES METALLURGIE DURABILITE MATERIAUX

PROPOSITION THESE DE DOCTORAT

TITRE	Optimisation (composition chimique, mise en forme et densification) de matériaux céramiques à conduction protonique employés dans les Piles à Combustibles (PACs).
CONTEXTE	<p>L'un des défis mondiaux actuels consiste à développer des techniques nouvelles, propres et efficaces pour la production d'énergie. L'utilisation de cellules électrochimiques combinées à l'hydrogène est l'une des solutions. Ces cellules permettent de convertir l'excès d'énergie produit par les moyens conventionnels en hydrogène par électrolyse de l'eau. L'hydrogène peut être stocké et transformé en électricité au besoin par les cellules en mode pile à combustible. Parmi les différentes cellules électrochimiques, les cellules à céramiques protoniques attirent grandement l'attention en raison de leur efficacité élevée à température intermédiaire (400-600 °C). De plus, ces systèmes offrent l'avantage de ne pas diluer l'hydrogène produit en mode électrolyse.</p> <p>OBJECTIFS /DESCRIPTION</p> <p>Le travail de thèse proposé porte sur le mode pile à combustible des cellules à céramique protonique (PCFC). Les matériaux de piles à combustibles sont étudiés au laboratoire ICB depuis de nombreuses années et des collaborations fortes ont été mises en place avec le site de Belfort du laboratoire FEMTO-ST pour l'étude des systèmes complets au travers de projets régionaux tel qu'ENRgHy (2018-2022). Récemment, l'ICB est un acteur dans le projet national PROTEC (PEPR-H2 2022-2027) qui a pour objectif de développer des cellules PCEC performantes (0,8 A/cm² à 1,3 V à 600°C, durables (taux de dégradation < 2% / 1000h), et de taille significative (F = 25 mm puis 50 mm). Pour atteindre cet objectif, une séquence de procédés sera mise au point pour la fabrication de cellules de génération 1, constituées des matériaux de référence (Ni-BCZY, BCZY, BSCF) ; une mise à l'échelle progressive, intégrant des composants et interfaces plus fonctionnels, sera ensuite effectuée. Ainsi, l'optimisation des matériaux et des assemblages conduira aux cellules de génération 2, à performances et durabilité accrues.</p> <p>L'ICB possède des dispositifs de synthèse hydrothermale d'oxydes métalliques (ZnO, Y₂O₃, La₂O₃, CeO₂, ZrO₂, BaZrO₃,...) en batch et en continu permettant de contrôler la composition, la morphologie, la taille et la distribution de taille avec une production moyenne de 6g/h de poudre en suspension. De récents travaux de thèse (Mélania François (2018-2021)) ont permis d'élaborer en conditions supercritiques (300bar@400°C) BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZY) de structure pérovskite employé comme matériau d'électrolyte grâce à de très bonnes propriétés de conduction protonique. Des cellules complètes PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell) ont été réalisées : la partie anodique, composée de Ni et BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, a été élaborée par coulage en bande, l'électrolyte (BZY) par pulvérisation cathodique réactive, la partie cathodique, un composite BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, a été déposé par pulvérisation au moyen d'un aérographe. Ce procédé de fabrication a permis la production de cellules électrochimiques présentant un électrolyte fin (5 μm) et de microstructure colonnaire, ce qui permet d'abaisser la résistance ohmique à 7 Ω .cm⁻² à 525 °C.</p> <p>Les enjeux des travaux proposés sont d'optimiser les paramètres expérimentaux de la synthèse hydrothermale (température, pression, temps de résidence, ...) afin de synthétiser</p>

	<p>en grande quantité (quelques centaines de gr) de la poudre de BZY avec différentes granulométries. Il est également envisagé de synthétiser d'autres matériaux d'intérêt dans le projet PROTEC avec des compositions plus étendues (ajout d'éléments métalliques tels que Ce et La) afin d'accroître les performances protoniques des matériaux. Ces différents lots de poudre seront employés dans l'élaboration de cellules complètes PCFC. Les étapes de mise en forme et frittage doivent également être à l'étude afin d'obtenir un matériau le plus dense possible.</p> <p>L'objectif final est d'accroître les performances des cellules complètes PCFC en termes de résistances mécanique et chimique avec une conductivité protonique la plus élevée que possible. En plus des techniques de caractérisations structurales et morphologiques (DRX, MEB, MET), des mesures d'impédance complexe seront réalisées afin d'atteindre les caractéristiques électrochimiques des matériaux mis à l'étude.</p>
Mots clefs :	synthèse hydrothermale, milieu supercritique, PCFC, DRX, MEB, MET, spectroscopie d'impédance.
RESPONSABLE(S)	<p>Dr. Frédéric DEMOISSON (Frederic.Demoisson@u-bourgogne.fr/ Bureau C415 Pr. Gilles CABOCHE (Gilles.Caboche@u-bourgogne.fr/ Bureau E108) Laboratoire ICB – Département PMDM UMR 6303 CNRS/Université Bourgogne Franche-Comté 9 Avenue Alain Savary (Mirande) BP 47 870 21078 DIJON Cedex (France)</p>
MOYENS / LIEU	ICB (Dijon)