

Matériaux à conduction protonique pour pile à combustible de type PCFC : Synthèse, mise en forme et optimisation de performance

Encadrants : Pr. Gilles CABOCHE (gilles.caboche@u-bourgogne.fr/ Bureau E108)
Dr. Frédéric DEMOISSON (Frederic.Demoisson@u-bourgogne.fr/ Bureau C415)

Gratification : 6 mois sur Projet Région PILOT-HY cofinancé par FEDER et EUR

Contexte : Depuis plusieurs années, la demande énergétique mondiale est en pleine croissance et les ressources en pétrole et en gaz ne pourront y répondre indéfiniment, sans oublier l'impact néfaste de ces énergies fossiles sur l'environnement. La mise en place d'un bouquet d'énergies diversifiées répondant à ces contraintes environnementales apparaît comme la solution d'avenir. L'hydrogène et les systèmes piles à combustible (PACs) constituent des champs de recherche et de solutions répondant à ce défi mondial.

Etat de l'art : Les recherches concernant les PACs 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 protonique PEMFC et les hautes températures ($500 < T < 1000^{\circ}\text{C}$), domaine de prédilection des piles à combustible à membrane 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, la co-génération (électricité + chaleur) permet d'obtenir un rendement total élevé. De plus, le vieillissement des matériaux est moins rapide que dans le cas des SOFC du fait d'une température de fonctionnement moins élevée. Les composés de type AMO_3 ($A = \text{Ba, Sr}$; $M = \text{Ce, Zr}$, structure pérovskite) sont les matériaux les plus étudiés à l'heure actuelle dans le domaine des électrolytes de PCFC. La substitution du cation métallique M par un cation trivalent (Y, Gd, In, Sc, etc.) dans ces composés 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 pérovskite.

Sujet : Les matériaux de piles à combustibles sont étudiés au laboratoire ICB - UMR6303 CNRS/Université de Bourgogne 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 (projet ENRgHy). L'ICB possède un dispositif en continu de synthèse hydrothermale d'oxydes métalliques (ZnO , Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , BaZrO_3 ,...) qui permet de contrôler la composition, la morphologie, la taille et la distribution de taille avec une production moyenne de 15g/h de poudre en suspension. Très récemment, des travaux ont permis l'élaboration de $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Y}_y\text{O}_3$ impliqué dans le domaine des électrolytes de PCFC. Le Zirconium apporte de la stabilité chimique au matériau, le Cérium augmente sa conductivité protonique tandis que l'Yttrium abaisse sa température de densification. La problématique actuelle est de trouver la proportion de chaque élément afin d'obtenir un matériau performant. L'objectif de ce stage est ainsi de synthétiser de tels composés et de les mettre en forme par tape casting. L'enjeu est de déterminer une composition optimale afin d'obtenir un électrolyte performant en termes de résistances mécanique et chimique avec une conductivité protonique la plus élevée possible. Ainsi, il sera possible d'étudier l'influence de la granulométrie de la poudre sur la mise en forme par tape casting.

Mots clés : pile à combustible, céramiques à conduction protonique, synthèse hydrothermale, oxydes métalliques, tape casting, co-frittage