

DISCIPLINE DE DOCTORAT : Science des Matériaux

NOM DU CANDIDAT : Kévin DUMAISNIL

LABORATOIRE D'ACCUEIL : Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM)

ECOLE DOCTORALE : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (ED 104 SMRE)

JURY :

RAPPORTEURS :	Elisabeth DJURADO	Professeur, LEPMI, <i>Grenoble</i>
	Annie Le GAL La SALLE	Chargée de Recherches CNRS, IMN, <i>Nantes</i>
EXAMINATEURS :	Marie-Cécile PERA	Professeur, FCLAB, <i>Belfort</i>
	Rose-Noëlle VANNIER	Professeur, UCCS, <i>Lille</i>
DIRECTEUR DE THESE :	Jean-Claude CARRU	Professeur Emérite, UDSMM, <i>Calais</i>
CO-DIRECTEUR :	Didier FASQUELLE	Maître de Conférences HDR, UDSMM, <i>Calais</i>
INVITES :	Pauline GIRARDON	Chercheuse, entreprise APERAM, <i>Isbergues</i>
	Raphaël IHRINGER	Directeur, entreprise FIAXELL, <i>Lausanne (Suisse)</i>

TITRE DE LA THESE :

Elaboration et caractérisations de matériaux de cathode et d'électrolyte pour pile à combustible à oxyde solide

RESUME :

L'énergie produite par des matières fossiles, pétrole et charbon, va se raréfier de manière inéluctable et coûter de plus en plus cher à moyen terme. Pour pallier à la fin des matières fossiles, le développement d'énergies alternatives est indispensable. Parmi celles-ci, la production d'électricité et de chaleur à partir d'hydrogène commence à se développer grâce aux piles à combustible (PAC) depuis les très faibles puissances (des microwatts pour alimenter des capteurs) jusqu'aux fortes puissances (des Mégawatts pour l'industrie) en passant par des puissances moyennes (des kilowatts pour le résidentiel). Une PAC est constituée de 3 éléments : 2 électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte. Dans cette thèse ces 3 éléments sont constitués d'oxydes solides et la pile est appelée SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Les piles SOFC actuellement commercialisées fonctionnent à de très hautes températures, typiquement supérieures à 800°C. L'objectif du travail a été d'élaborer des oxydes pour diminuer cette température vers 600°C ce qui permet d'utiliser de l'acier pour contenir ces piles. Pour que la pile SOFC fonctionne à cette température, il est impératif de diminuer la résistance électrique des 2 électrodes et de l'électrolyte de manière à récupérer une tension électrique continue maximale aux bornes de la pile et aussi à faire passer un courant électrique élevé dans celle-ci. La cathode, en contact avec l'oxygène de l'air, est l'élément le plus critique à optimiser. Nous avons choisi comme matériau de cathode un matériau déjà étudié, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF) et comme électrolyte $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ (CGO) connu comme performant en dessous de 650°C. Nous avons élaboré ces matériaux par une méthode de chimie douce, la méthode sol-gel Péchini, et caractérisé ceux-ci par diffraction de rayons X et microscopie électronique à balayage. Une part importante du travail a été la caractérisation électrique à l'aide de mesures d'impédance complexe dans une large gamme de fréquence (0.05Hz à 2MHz) et de température (300°C à 700°C). Le meilleur résultat a été obtenu avec une cathode composite poreuse d'épaisseur 40µm constituée à masses égales de LSCF et de CGO déposée par sérigraphie sur une céramique dense de CGO d'épaisseur 1.5mm. De plus, un film mince dense de LSCF d'épaisseur 0.1µm environ a été déposé par centrifugation pour améliorer l'interface entre la cathode et l'électrolyte. A 600°C la résistance de cette cathode a été mesurée à 0.13Ω pour 1cm² de cathode : cette valeur est à l'état de l'art. Une étude du vieillissement de cette cathode et de l'électrolyte a été effectuée à 600°C pendant 1000h en continu sous air : cela s'est traduit par une augmentation de la résistance de la cathode de 32%. Ceci peut être lié à la différence de valeurs des coefficients d'expansion thermique des matériaux de cathode et d'électrolyte.

DATE DE SOUTENANCE : mardi 8 septembre 2015, 9h30

LIEU : Centre Universitaire de la Mi-Voix, salle B014, Calais