

Sujet susceptible d'être financé

Contrat doctoral, Inscription à l'ED388 Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Directrice de thèse (*supervisor*) : Armelle Ringuedé, IRCP (Institut de Recherche de Chimie Paris), équipe I2E (Interfaces, Electrochimie, Energie)

Preuve de concept de réversibilité (fonctionnement alterné en mode électrolyse et pile à combustible) dans des dispositifs à base de sels fondus et oxyde solide comme électrolyte (Hybrid Electrochemical Cells – HEC)

Ce sujet s'inscrit dans le cadre des filières de production et d'utilisation d'H₂ propre. L'objectif est de montrer la faisabilité d'un seul dispositif pouvant fonctionner de manière réversible en mode électrolyse (production d'H₂) et pile à combustible (production d'électricité), autour de 600°C. L'électrolyte de ce système sera un composite sels fondus/oxyde solide, qui présente des conductivités ioniques exaltées. Les résultats récents de notre groupe nous amènent à explorer de nouveaux mélanges à base de carbonates, et d'envisager des électrodes adaptées. Ce projet regroupe des aspects académiques au profit de l'application visée, gardant l'objectif d'une cellule unitaire réversible. Seul le mode pile à combustible a été reporté dans la littérature pour de tels matériaux d'électrolyte. La preuve de concept d'un unique objet réversible reste à faire et constitue un réel défi. Si les performances en mode pile sont améliorées, le projet sera déjà un succès.

Profil du candidat : Electrochimie, Sciences des matériaux

Pièces à fournir : CV complet, Lettre de motivation, Notes de Master (M1 et M2 en cours)

Contact : Armelle.Ringuede@chimieparistech.psl.eu

Proof of concept of reversible electrochemical devices (both electrolysis and fuel cell operating modes) based on molten salts and solid oxide as electrolyte (Hybrid Electrochemical Cells – HEC)

This topic is part of the production and use of clean H₂. The objective is to demonstrate the feasibility of a single device that can operate reversibly in electrolysis mode (H₂ production) and fuel cell mode (electricity production), around 600°C. The electrolyte of this system will be a molten salt/solid oxide composite with enhanced ionic conductivities. Our group's recent results lead us to explore new carbonate-based mixtures and to consider suitable electrodes. This project brings together academic aspects for the benefit of the targeted application, keeping the objective of a reversible unit cell. Only the fuel cell mode has been reported in the literature for such electrolyte materials. The proof of concept of a single reversible unit cell remains to be done and is a real challenge. If the performance in fuel cell mode is improved, the project will already be a success.

Candidate profile: Electrochemistry, Material Sciences

Documents to provide: complete CV, cover letter, Master's Notes (M1 and M2 in progress)

Contact : Armelle Ringuedé, Armelle.Ringuede@chimieparistech.psl.eu

Preuve de concept de réversibilité (fonctionnement alterné en mode électrolyse et pile à combustible) dans des dispositifs à base de sels fondus et oxyde solide comme électrolyte (*Hybrid Electrochemical Cells – HEC*)

Contact : Armelle.Ringuede@chimieparistech.psl.eu

Localisation : IRCP, Chimie Paristech, 75005 PARIS

Dans le cadre du contexte énergétique actuel, le développement du vecteur hydrogène semble incontournable. L'hydrogène trouve de nombreuses applications dans l'industrie pétrolière, l'industrie de l'ammoniac etc, mais aussi comme combustible dans des dispositifs de conversion d'énergie chimique en énergie électrique appelés piles à combustible. Leur principe de fonctionnement est basé sur le procédé inverse de l'électrolyse de l'eau, qui consiste par application d'un courant à dissocier la molécule d'eau en dihydrogène et dioxygène. Ces procédés peuvent être utilisés à température ambiante, mais également au-delà de 700°C afin d'accroître considérablement les rendements de conversion, et de s'affranchir des métaux nobles coûteux comme catalyseurs et électrodes. Les recherches visent cependant à décroître la température d'opération entre 500 et 600°C, afin de ralentir les phénomènes de dégradation (réactivité chimique par exemple).

Ainsi, le mix énergétique intégrant par exemple des panneaux photovoltaïques (ou éoliennes et autres procédés de conversion d'énergies renouvelables) assure la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique, mais de manière intermittente. Injecter l'énergie électrique non utilisée dans un électrolyseur de vapeur d'eau permet alors de fabriquer du H₂ propre et durable, qui peut être stocké dans un réservoir comme tout autre espèce gazeuse. Lorsque de l'énergie électrique est de nouveau requise, l'H₂ précédemment fabriqué peut alimenter le compartiment anodique d'une pile à combustible (le compartiment cathodique utilisant l'oxygène de l'air). Ces objets, pour une gamme de température donnée, ont des constitutions relativement proches.

Au sein de l'équipe I2E, *Interfaces, Electrochimie et Energie*, et plus précisément dans la thématique « Electrochimie en milieux extrêmes », nous avons une grande expérience dans le domaine des piles à carbonates fondus et des piles à combustible à oxyde solide. Depuis une dizaine d'années, nous avons contribué à la compréhension des mécanismes de transport à l'origine de la conductivité élevée des matériaux associant une phase sels fondus à une phase oxyde solide. Les derniers travaux (thèse d'A. Grishin) ont permis de parfaitement identifier et expliquer le comportement électrique de ces nouveaux électrolytes composites au cours de cycles thermiques sous différentes atmosphères mimant les atmosphères d'utilisation des piles à combustible, voire des électrolyseurs. Nous disposons d'une connaissance très approfondie des différents phénomènes et des espèces impliquées, qui nous permettent de proposer une application originale.

Nous proposons donc, dans le cadre de ce projet, d'établir la preuve de concept d'un dispositif unique, réversible, permettant de fonctionner soit en mode pile à combustible, soit en mode électrolyseur. Par ailleurs, la gamme de température envisagée entre 500 et 600°C nous amène à bâtir cet objet autour des électrolytes composites. La composition de ces matériaux et la microstructure seront modifiées afin d'améliorer les cinétiques des réactions aux électrodes notamment, et d'accroître les performances.

Les principales étapes :

1- Optimisation de la composition de l'électrolyte de la phase sels fondus pour accroître la conductivité du matériau d'électrolyte composite, sa durabilité, et sa compatibilité chimique aux différentes atmosphères :

- de nouveaux mélanges à base de carbonates seront étudiés pour la phase fondue (analyses thermiques par DSC/TGA),
- de « nouvelles » phases solides.

La conductivité sera mesurée par spectroscopie d'impédance en fonction de la température, des compositions atmosphériques et au cours de cycles thermiques. Des analyses post-mortem par DRX et MEB seront effectuées. Des analyses plus spécifiques de DRX en température sous atmosphères contrôlées pourront être menées si besoin.

2- Fabrication et Performances d'une cellule complète dite de référence (utilisation des matériaux de l'état de l'art des piles de type SOFC à oxyde solide) en mode pile à combustible et en mode électrolyse de la vapeur d'eau. Mesures réalisées par techniques électrochimiques (courbes courant-tension, spectroscopie d'impédance électrochimique) et analyses gazeuses en sortie par GC.

3- Fabrication et performances de nouveaux matériaux d'électrode – étude en demi-cellules (mono atmosphère) et en cellules complètes (mode pile et mode électrolyseur), par spectroscopie d'impédance électrochimique

- 4- Tests de la réversibilité et durabilité du système. Mesures en fonction du temps si un seul mode, et en fonction des cycles d'alternance entre les deux modes sinon